

C_f/Mg 复合材料热膨胀系数及其计算

宋美慧, 武高辉, 王 宁, 张贵一

(哈尔滨工业大学, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要: 利用热膨胀仪测定压力浸渗法制备的单向碳纤维增强镁复合材料在 20~300 °C 区间的平均热膨胀系数, 讨论热处理工艺、碳纤维弹性模量、基体合金种类等因素对连续纤维增强镁基复合材料热膨胀系数的影响。结果表明, 可以通过退火处理降低复合材料的热膨胀系数。同时, 选择高模量石墨纤维或选择低屈服强度基体合金都可以获得低热膨胀系数的复合材料。对计算复合材料横向热膨胀系数的理论公式进行改进, 与实验测试值比较, 理论计算值更加接近实际测试值。提出计算层合板结构复合材料二维平面内热膨胀系数的模型, 计算出不同铺层方式下层合板复合材料的热膨胀系数, 结果表明当层合板采用 $[0/\pm 15/\pm 30/\pm 45/\pm 60/\pm 75/90]_s$ 的铺层方式时, 复合材料热膨胀系数基本达到各向同性。

关键词: 镁基复合材料; 热膨胀系数; 热膨胀

中图分类号: TB331

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)06-1043-05

碳纤维增强轻金属(主要是 Al 或 Mg 合金)复合材料是目前结构材料中比强度和比刚度最高的金属基复合材料^[1], 它具有低密度、低热膨胀系数(α)、高导电导热性能以及良好的尺寸稳定性等优点^[2~4]。与传统的树脂基复合材料相比, 它显示出耐更高温度、阻燃、横向强度和刚度、不吸潮、导热与导电率高, 抗辐射、使用时不放出气体等优点^[5]。因此它是应用于航空、航天等对构件质量要求苛刻的高技术领域的理想结构材料。目前纤维增强金属基复合材料主要用于制造大型光学系统构件, 以及高精度空间结构件, 如光学系统反射镜、卫星和雷达天线、波导管、航天站的安装板等^[6~9]。

复合材料的热膨胀性能是重要的性能参数之一。连续纤维增强金属基复合材料的性能受到基体和增强体性质、增强体含量、排布方式、复合材料界面性质, 以及由于在制备过程中纤维与金属热膨胀系数差异造成的热错配应力等诸多因素的影响^[10]。另一方面, 单向纤维增强复合材料由于性能各向异性, 很难达到安全及稳定性要求, 因此实际应用中常采用层合结构的复合材料^[11]。层合板结构可以通过改变纤维含量及铺设方式, 设计出热膨胀系数在较大温度范围内近似为零, 并且各向异性的复合材料。那么在复合材料设计中, 热膨胀系数模型的选择是决定设计制备结果的关键因素之一。

本研究以压力浸渗法制备的碳纤维增强镁(C_f/Mg)复合材料为例, 分析讨论了热处理状态、纤维与基体合金种类等因素对单向纤维增强金属基复合材料热膨胀性能的影响。并在修正计算单向复合材料横向热膨胀系数模型的基础上, 建立计算二维层合板结构金属基复合材料热膨胀系数的模型。

1 实 验

采用压力浸渗法制备单向碳纤维增强镁基复合材料 T700/AZ91D、M40/AZ91D、T700/ZM6 和 M40/ZM6, 复合材料中增强体纤维体积分数为 60%。基体镁合金化学成分(质量分数, %)为: 9Al-1Zn-0.2-Mn (AZ91D); 2.8Re-0.2-Zn-0.5Zr (ZM6)。纤维与基体镁合金的性能见表 1 所示。

以 AZ91D 为基体的材料热处理工艺为: 260 °C 保温 1 h 后炉冷; 以 ZM6 为基体的复合材料, 采用 285 °C 保温 1 h 后炉冷的退火工艺。

表 1 材料性能

Table 1 The properties of materials

Material	E_L /GPa	E_T /GPa	$\alpha_L/\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$\alpha_T/\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	ν
T700	230	8.2	-0.83	10	0.25
M40	377	10	-1.1	8	0.25
AZ91D	45	45	27.95*	27.95*	0.35
ZM6	43	43	27.70*	27.70*	0.35

*Coefficient of thermal expansion of metal measured at 20~200 °C

收稿日期: 2008-06-07

作者简介: 宋美慧, 女, 1981 年生, 博士研究生, 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001, 电话: 0451-86402373, 传真: 0451-86412164, E-mail: smh1980@126.com

复合材料热膨胀系数测试在 DIL 402C 型热膨胀仪上进行。试样为圆柱形，直径 4 mm，长 25 mm，严格要求试样端面与圆柱轴线垂直。测试温度范围 20~300 °C，升温速度 5 °C/min。为保证测试时温度均匀和防止试样氧化，采用高纯氦气进行保护，流量为 50 mL/min。并且，为了消除设备的系统误差，在相同的实验条件下，首先采用氧化铝标样进行较验。单向纤维增强金属基复合材料分别测试纵向 (与纤维轴向平行方向)和横向 (与纤维轴向垂直方向)的热膨胀系数。复合材料线膨胀系数计算公式如下：

$$\alpha = \frac{dl}{l_0 \cdot dT} \quad (1)$$

式中， l_0 是试样在温度 T_0 时的长度，这里 T_0 为 20 °C。

2 结果和讨论

2.1 影响 C_f/Mg 复合材料热膨胀系数的因素

2.1.1 热处理对复合材料热膨胀系数 α 的影响

图 1 是几种复合材料在热处理前后的 α 变化情况。可以发现，经过热处理后几种复合材料热膨胀系数均有所降低。复合材料在制备的冷却过程中，由于增强体和基体热膨胀系数不匹配，在纤维-基体界面的约束下，会在近界面区的基体中产生大量的残余拉应力，并导致基体合金发生相应的弹性应变。另一方面在复合材料进行升温热膨胀时，每当温度发生 ΔT 的改变时，将引起错配应变 $\Delta\alpha\Delta T$ ($\Delta\alpha$ 为纤维与基体合金热膨胀系数之差)。因此，可以认为复合材料的热膨胀量由基体的无约束膨胀和热错配应力引起的应变组成。文献[12]根据等效夹杂理论^[13]，推导出复合材料热膨胀系数与热应力的关系：

$$\alpha_c = \frac{\Delta L}{L_0} \cdot \frac{1}{\Delta T} = \frac{(\sigma_0 + \sigma_{\Delta T})}{C_m(S-I)} \cdot \frac{1}{\Delta T} + \alpha_m \quad (2)$$

式中： C_m 为刚度张量， S 为 Eshelby 张量， I 为单位矩阵， α_m 为基体热膨胀系数。

由于 C_m 、 S 、 I 是由材料决定的，因此复合材料的热膨胀系数与基体中初始残余应力 σ_0 及升温过程中的热错配应力 $\sigma_{\Delta T}$ 密切相关。因为退火处理后，基体中的残余拉应力 σ_0 降低，所以导致退火态复合材料的热膨胀系数低于铸态材料。去应力退火因为降低影响材料热膨胀性能的初始热应力，使材料性能更加稳定。因此，以下分析讨论涉及的复合材料均为退火状态。

2.1.2 纤维及基体对复合材料热膨胀系数 α 的影响

在连续纤维增强金属基复合材料中，增强体纤维与基体合金的力学性能、物理性能严重影响复合材料的热膨胀系数。以高模量 M40 石墨纤维作为增强体的复合材料具有比 T700 碳纤维增强复合材料更低的热膨胀系数，如图 2 所示。从材料受热变形的角度来分析，选择高模量石墨纤维，即增强了纤维在热应力作用下抵抗变形的能力，进而增加热膨胀过程中纤维对基体合金膨胀的制约作用，使复合材料具有更低的热膨胀系数。而在复合材料横向上，由于碳纤维的热膨胀系数高于石墨纤维，其弹性模量也低于石墨纤维，所以 T700 纤维复合材料在 90° 方向的热膨胀系数较高。

从图 2 中还可以发现，当增强纤维相同时，以 ZM6 为基体的复合材料具有比 AZ91D 为基体的复合材料更低的热膨胀系数。这主要与基体合金力学性能不同有关，所使用的 2 种镁合金中 ZM6 的屈服强度更小 (AZ91D, 160 MPa; ZM6, 120 MPa)，由此可以发现，基体合金的屈服强度越低，复合材料的热膨胀系数越低。在碳纤维增强金属基复合材料中，基体屈服强度以及弹性模量会对复合材料的热膨胀系数产生影响。基体合金屈服强度越低、弹性模量越小，它在复合材料升温过程中由于受到热应力作用，就越容易发生塑性变形，并且其塑性变形开始温度越低，从而导致复合材料的热膨胀系数降低^[14,15]。但是这主要是针对复合材料沿纤维方向，而对于垂直纤维方向基体对热膨胀系数的影响不是很明显。

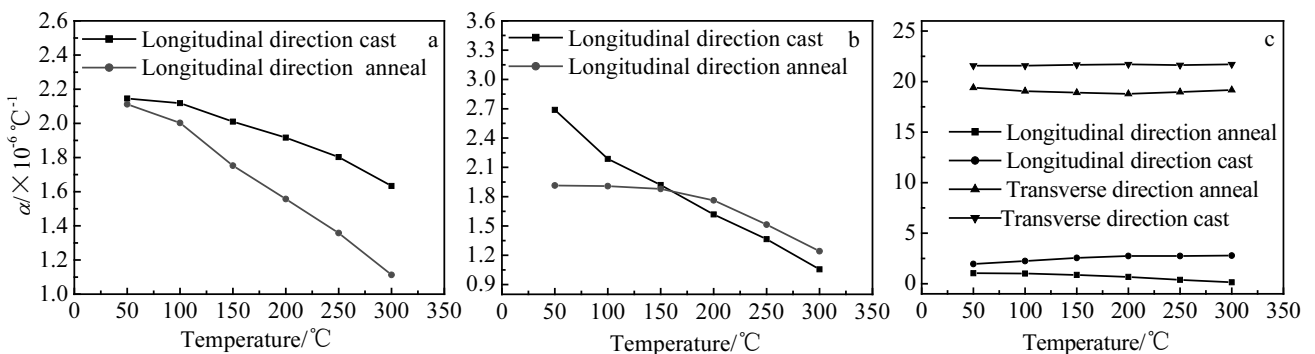


图 1 热处理对 C_f/Mg 复合材料热膨胀系数的影响

Fig.1 Effect of thermal treatment conditions on α of C_f/Mg composites: (a)T700/AZ91D, (b) T700/ZM6, and (c) M40/ZM6

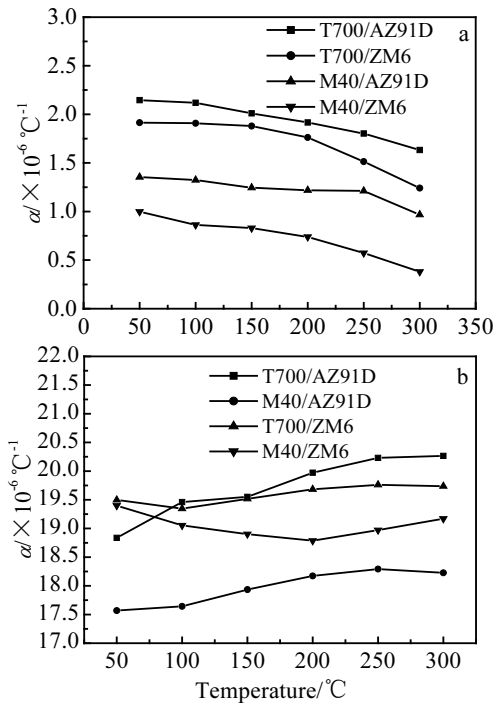


图 2 纤维及基体合金种类对 C_f/Mg 复合材料 α 的影响

Fig.2 Effect of variety of carbon fibers and alloys on α of C_f/Mg composites: (a) longitudinal direction and (b) transverse direction

2.2 C_f/Mg 复合材料热膨胀系数的理论计算

2.2.1 单向复合材料热膨胀系数的计算

目前, 针对单向纤维增强金属基复合材料热膨胀系数进行理论计算的模型很多, 主要有 ROM 和 Schapery 模型等^[16]。其中被广泛应用的是 Schapery 模型, 其表达式如下:

$$\alpha_{cL} = \frac{V_f E_{fl} \alpha_{fl} + V_m E_m \alpha_m}{V_f E_{fl} + V_m E_m} \quad (3)$$

$$\alpha_{cT} = (1 + \nu_m) \alpha_m V_m + (1 + \nu_f) \alpha_{fl} V_f - \alpha_{cL} \nu_c \quad (4)$$

$$\nu_c = \nu_m V_m + \nu_f V_f \quad (5)$$

式中: α 为热膨胀系数, ν 为泊松比, E 为弹性模量, V 为体积分数。下标 f, m 分别代表纤维和基体; L 和 T 分别代表纤维的纵向和横向。

Schapery 模型在推导复合材料横向热膨胀系数的

过程中, 认为纤维是各向同性材料, 即:

$$\alpha_{fl} = \alpha_{fn} = \alpha_f$$

但是, 实际上碳纤维并不是各向同性的, 在计算中应考虑纤维不同方向热变形能力不同对复合材料横向热膨胀系数的影响, 因此可以将式(4)修正为如下形式:

$$\alpha_{cT} = (1 + \nu_m) \alpha_m V_m + (\alpha_{fl} + \nu_f \alpha_{fn}) V_f - \alpha_{cL} \nu_c \quad (6)$$

表 2 列举了碳纤维增强镁基复合材料热膨胀系数的理论计算值以及实验测试值。通过对比可以发现, 用 Schapery 模型得到的复合材料纵向热膨胀系数理论计算值与实际测试值之间相差不大。但是其横向热膨胀系数计算值与实验测量值之间存在较大差异, 在对计算复合材料横向热膨胀系数的 Schapery 模型进行修正后, 其结果与实验测试值更加吻合, 由此说明修正后的公式(4)更加适合碳纤维增强金属基复合材料的横向热膨胀系数计算。

2.2.2 复合材料层合板热膨胀系数计算

在单向纤维增强复合材料中, 如果复合材料在横向和纵向的热膨胀系数已知, 那么其他任意方向的热膨胀系数与纤维轴向夹角之间的关系可表示为^[17]

$$\alpha_\theta = \alpha_L \cos^2 \theta + \alpha_T \sin^2 \theta \quad (7)$$

以 M40/ZM6 复合材料为例, 计算出单向纤维增强镁基复合材料在不同方向的热膨胀系数值, 如图 3 所示。由图可见材料的热膨胀系数随着角度不断变化, 说明材料热膨胀性能各向异性明显。

在实际应用中, 复合材料经常以层合板的结构方式出现, 为了单独讨论碳纤维铺层情况对复合材料层合板热膨胀系数的影响, 除经典层合板理论的原有假设之外, 还作出如下假设: (1) 每单层等厚, 性能相同; (2) 体系各组分的弹性模量不随温度变化; (3) 体系各组分的膨胀系数不随温度变化。

将层合板复合材料的各层单向板作为一整体, 并且每一层单向板中纤维体积分数相等。对于两层单向板的叠加, 将其中一层看作增强体, 另一层看作基体, 当忽略剪切变形的影响时, 在某一方向上, 其热膨胀系数用式(3)进行计算, 即:

$$\alpha_{12} = \frac{\alpha_1 E_1 V_1 + \alpha_2 E_2 V_2}{E_1 V_1 + E_2 V_2} = \frac{\alpha_1 E_1 + \alpha_2 E_2}{E_1 + E_2} \quad (8)$$

表 2 碳纤维增强镁基复合材料热膨胀系数理论计算值和实验测试值

Table 2 Theoretical and experimental α of the C_f/Mg composites in the temperature range of 20–200 °C

Composites	Theoretical α _{cL} / ×10 ⁻⁶ °C ⁻¹	Experimental α _{cL} / ×10 ⁻⁶ °C ⁻¹	Theoretical α _{cT} / ×10 ⁻⁶ °C ⁻¹	Corrected theoretical α _{cT} /×10 ⁻⁶ °C ⁻¹	Experimental α _{cT} / ×10 ⁻⁶ °C ⁻¹
T700/AZ91D	2.36	1.91	21.93	20.31	19.97
M40/AZ91D	0.96	0.97	20.84	19.45	18.65
T700/ZM6	2.33	1.24	21.78	20.16	20.12
M40/ZM6	0.94	0.88	20.69	19.32	19.36

Note: α_{cL}-coefficient of thermal expansion in longitudinal direction, α_{cT}-coefficient of thermal expansion in transverse direction

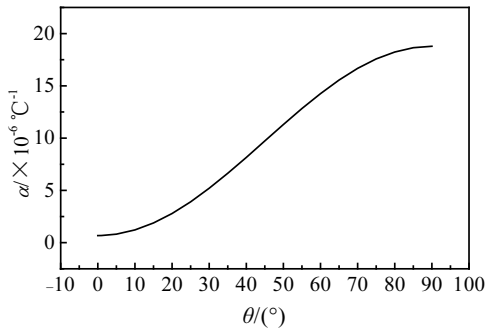


图 3 单向复合材料不同方向上的热膨胀系数

Fig.3 The α of M40/ZM6 composite as a function of the angle with the fibre direction

对于三层板复合材料, 其中前两层用式(3) 计算, 并将它们作为一整体再与第 3 层用式(3) 计算即:

$$\begin{aligned} \alpha_{123} &= \frac{\alpha_{12}E_{12}V_{12} + \alpha_3E_3V_3}{E_{12}V_{12} + E_3V_3} \\ &= \frac{2\alpha_{12}E_{12}V + \alpha_3E_3V}{2E_{12}V + E_3V} \quad (9) \\ &= \frac{\alpha_1E_1 + \alpha_2E_2 + \alpha_3E_3}{E_1 + E_2 + E_3} \end{aligned}$$

其中 $E_{12} = E_1V_1 + E_2V_2 = (E_1 + E_2)/2$ (10)

据此, 对于 n 层层合板某一方向的热膨胀系数为:

$$\alpha_\phi = \sum_{i=1}^n \alpha_i E_i / \sum_{i=1}^n E_i \quad (11)$$

其中 $\alpha_i = \alpha_L \cos^2 \theta_i + \alpha_T \sin^2 \theta_i$ (12)

$$E_i = \frac{\cos^4 \theta}{E_1} + \frac{\sin^4 \theta}{E_2} + \sin^2 \theta \cos^2 \theta \left(\frac{1}{G_{12}} - \frac{2\nu_{12}}{E_1} \right) \quad (13)$$

式中, θ 为第 i 层铺层的 ϕ 方向与第 i 层纤维轴向方向的夹角。

图 4 为采用(11)式计算出的 M40/ZM6 的 $[0/90]_s$ 层合板复合材料不同方向热膨胀系数(单向 M40/ZM6

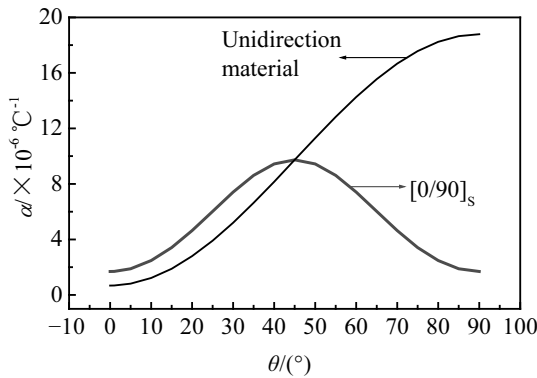


图 4 单向材料及 $[0/90]_s$ 铺层复合材料不同方向的热膨胀系数
Fig.4 The α of unidirection material and $[0/90]_s$ composites laminates

表 3 单向 M40/ZM6 性能参数

Table 3 The properties of M40/ZM6 composites			
E_1 /GPa	E_2 /GPa	G_{12}	ν_{12}
255.2	14.5	20	0.28

性能参数见表 3), 其中 0° 、 90° 方向的热膨胀系数最小, 45° 方向的热膨胀系数最大, 其它角度的热膨胀系数数值处于二者之间。可以发现, 当选用正交铺层方式时, 复合材料具有了明显的经纬对称性。

图 5 为不同铺层方式复合材料的热膨胀系数随角度变化曲线。可以看到, 随着铺层之间夹角减小, 层合板结构复合材料的热膨胀系数出现明显的对称性, 不同方向的热膨胀系数差异减小, 各个方向的热膨胀系数逐渐趋于一致。而且当选择 $[0/\pm 15/\pm 30/\pm 45/\pm 60/\pm 75/\pm 90]_s$ 的铺层方式时, 复合材料具有较低的热膨胀系数, 并且已经达到近似的各向同性。

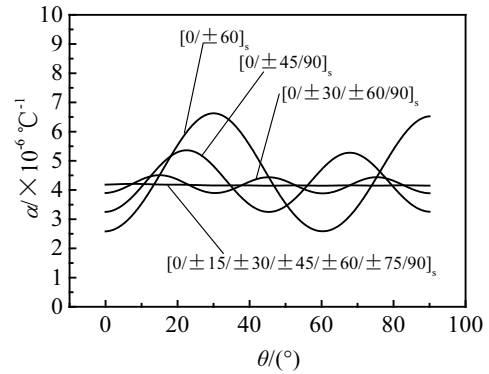


图 5 铺层方式对复合材料热膨胀系数的影响
Fig.5 The α of composites angle ply laminates

3 结 论

1) 退火处理因降低基体合金在制备过程中产生的残余拉应力, 所以能够明显降低碳纤维增强镁基复合材料的平均热膨胀系数。

2) 高模量石墨纤维作为增强体时, 增加了升温过程中纤维对基体膨胀的制约作用, 从而使石墨纤维增强镁基复合材料具有比碳纤维增强镁基复合材料更低的平均热膨胀系数。基体合金屈服强度对镁基复合材料热膨胀系数产生明显影响, 屈服强度越低, 热膨胀系数越低。

3) 在 Schapery 模型基础上对计算单向复合材料横向热膨胀系数的理论公式进行修正, 可以准确计算单向纤维增强镁基复合材料的热膨胀系数。

4) 当复合材料采用每层纤维间隔 15° 铺层时, 材料在二维平面内的热膨胀系数基本达到各向同性。

参考文献 References

- [1] Abu Dagga Y *et al.* *Materials & Design*[J], 1997, 18(4): 221
- [2] Armin Feldhoff *et al.* *Advanc Eng Mater*[J], 2000: 471
- [3] Daoud A. *Mater Sci Eng A*[J], 2005, 391: 114
- [4] Wang Haowei(王浩伟) *et al.* *Acta Material Composites Sinica* (复合材料学报)[J], 1992, 9(2): 73
- [5] Carolin Körner *et al.* *Advanc Eng Mater*[J], 2000(6): 327
- [6] Russell-Stevens M *et al.* *Surface and Interface Analysis*[J], 2005, 37: 336
- [7] Mark Russell-Stevens *et al.* *Mater Sci Eng A*[J], 2005, 397: 249
- [8] Robert Wendt, Mohan Misra. *Advances in Optical Structure Systems*[J], 1990, 1303: 554
- [9] Chen Yu(陈煜) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1997, 26(3): 20
- [10] Ma Zhijun(马志军) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(12): 1248
- [11] McCartney L N *et al.* *Composites Sci Techn*[J], 2007, 67: 646
- [12] Clyne T W, Withers P J. *An Introduction to Metal Matrix Composites*[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1996: 41
- [13] Cao Jinhua(曹金华). *Modification of Carbon Fiber Surface and Study of Microstructure and Thermal-Physical Properties of C_f/Cu Composites*(碳纤维表面改进及 C_f/Cu 复合材料显微组织和热物理性能研究)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2005: 43
- [14] Wang Honghua(王鸿华) *et al.* *Materials for Mechanical Engineering* (机械工程材料)[J], 1990(1): 14
- [15] Wang Honghua(王鸿华) *et al.* *Aerospace Materials & Technology*(宇航材料工艺)[J], 1995(1): 41
- [16] Jones R M. *Mechanics of Composite*[M]. New York: Mcgrawhill, 1999: 100
- [17] Rojstaczer S *et al.* *J Mater Sci Lett*[J], 1985, 4: 1233

Coefficient of Thermal Expansion and Compute of Carbon Fibre Reinforced Magnesium Composites

Song Meihui, Wu Gaohui, Wang Ning, Zhang Guiyi

(Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: 60vol %Carbon fiber reinforced magnesium matrix composites were fabricated by pressure infiltration method. The coefficient of thermal expansion measurement of carbon fiber reinforced magnesium matrix composites were carried out on a dilatometer 402C at the temperature ranged at 20~300 °C. The relations among α and heat treatment condition, elastic modulus of the fibers and yield strength of matrix alloys were investigated. Results showed that α of the composites decreased with increasing of elastic modulus of fibers and reducing of yield strength for matrix alloys. Moreover, the α of composites decreased after annealing treatment. In this paper, the estimate formula of the α in transverse direction of composites is presented, and this calculation method should minimize the error between the calculation value and the true value. The model for laminate structure composite α in 2D planar is suggested, and the α of [0/±15/±30/±45/±60/±75/±90]_s laminates are isotropy.

Key words: magnesium matrix composites; coefficient of thermal expansion α ; thermal expansion

Biography: Song Meihui, Candidate of Ph. D., Material Science & Engineering College, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, Tel: 0086-451-86402373, E-mail: smh1980@126.com