

高等 学校 规划 教材
GAODENG XUEXIAO GUIHUA JIAOCAI

复合材料

尹洪峰 魏 剑 编著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

高等学校规划教材

复合材料

尹洪峰 魏 剑 编著

北京
冶金工业出版社
2010

内 容 简 介

本书系统介绍了结构复合材料的基本概念、复合原理以及不同类型复合材料的材料体系组成、制备工艺、性能和应用,是材料类专业的专业教材。全书共分6章,包括复合材料基础,复合材料增强体,聚合物基复合材料,金属基复合材料,陶瓷基复合材料,碳/碳复合材料。

本书可作为高等院校材料科学与工程、高分子材料、金属材料及无机非金属材料的本科专业教材,也可供相关专业的研究生、教师及工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

复合材料/尹洪峰,魏剑编著. —北京:冶金工业出版社,
2010. 8

高等学校规划教材

ISBN 978-7-5024-5296-4

I . ①复… II . ①尹… ②魏… III . ①复合材料—
高等学校—教材 IV . ①TB33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 118241 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010) 64027926 电子信箱 yjcbs@cnmip.com.cn

责任 编辑 王 楠 美术 编辑 李 新 版式 设计 孙跃红

责任 校对 侯 瑶 责任 印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-5296-4

北京印刷一厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2010 年 8 月第 1 版;2010 年 8 月第 1 次印刷

787 mm × 1092 mm 1/16;16 印张;424 千字;243 页

32.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前　　言

复合材料被认为是除金属材料、无机非金属材料和高分子材料之外的第四大类材料，它是金属、无机非金属和高分子等单一材料发展和应用的必然结果。航空航天等高科技领域的发展，对材料提出了更为苛刻的要求，单一材料很难满足性能的综合要求和高指标要求，材料复合化成为材料发展的必然趋势，同时为复合材料的发展提供了强有力的需求牵引。复合材料是由两种或两种以上异质、异性、异形的材料经过一定的复合工艺所得到的新型材料，它既保留了原有组分的主要特点，同时通过协同效应获得原有组分所没有的优异性能。复合材料可经设计，使原组分材料优势互补，呈现出出色的综合性能。复合材料因具有可设计特点，为人类社会的发展开辟了无限的想象和实现空间。随着新型复合材料的不断涌现，复合材料不仅应用在导弹、火箭、飞机、人造卫星等尖端领域，在汽车、造船、建筑、电子、桥梁、机械、能源、医疗和体育等领域也都得到了广泛应用。

本书系统介绍了结构复合材料的基本概念、复合原理以及不同类型的复合材料的材料体系组成、制备工艺、性能和应用。第1章介绍了复合材料的发展概况、基本概念、复合材料复合原理、复合材料的组元及其作用，以利于后续各章的学习。第2章着重介绍了复合材料常用增强体的类型、制备、主要性能和应用，为了便于理解复合材料增强体的排布对复合材料性能的影响，还简要介绍了复合材料纤维预制体的编织方法和结构。第3章和第4章分别介绍了聚合物基复合材料和金属基复合材料的基体、制备方法、界面与界面控制、性能和应用。第5章以陶瓷材料增韧方法为主线，分别介绍了陶瓷基复合材料各种增韧方法的增韧原理、制备技术、性能和应用。由于陶瓷的纤维增韧和仿生学增韧是两种非常有效的增韧途径，它们不仅使陶瓷材料的断裂韧性大幅度提高，更主要的是使陶瓷材料的应力-应变行为和断裂特征发生质的变化，为此用了较长篇幅进行介绍。第6章较详细介绍了碳/碳复合材料的制备、结构、性能和应用。

本书第1章、第2章和第5章由西安建筑科技大学尹洪峰编写，第3章、第4

章和第6章由西安建筑科技大学魏剑编写,全书最后由尹洪峰统稿,编写过程中参考了他人的著作、文章,在此一并向其作者和出版者表示感谢。

由于编者水平有限,加之复合材料发展迅速,书中不妥之处恳请读者和专家批评指正。

编 者

2010年5月于西安

目 录

1 复合材料基础	1
1.1 复合材料发展概况	1
1.2 复合材料的定义、命名和分类	2
1.2.1 复合材料的定义	2
1.2.2 复合材料的命名	2
1.2.3 复合材料的分类	2
1.3 复合材料的组成	3
1.3.1 复合材料的基体	3
1.3.2 复合材料增强体	7
1.3.3 复合材料界面	8
1.4 复合材料复合原理	10
1.4.1 颗粒增强原理	10
1.4.2 单向排列连续纤维增强复合材料	12
1.4.3 短纤维增强原理	16
参考文献	21
2 复合材料增强体	23
2.1 玻璃纤维增强体	23
2.1.1 玻璃纤维的发展历史	23
2.1.2 玻璃纤维的特点及分类	23
2.1.3 玻璃纤维的制造方法	24
2.1.4 玻璃纤维的性能	25
2.1.5 玻璃纤维的表面处理	26
2.2 碳纤维增强体	27
2.2.1 碳纤维的发展历史	27
2.2.2 碳纤维的特点及分类	27
2.2.3 聚丙烯腈基碳纤维	27
2.2.4 沥青基碳纤维	28
2.2.5 碳纤维的结构	29
2.2.6 碳纤维的物理性能与化学性能	30
2.3 氧化铝系纤维增强体	31
2.3.1 氧化铝质纤维发展历史	31
2.3.2 连续氧化铝质纤维的制备	32

2.3.3 连续氧化铝质纤维的性能	32
2.3.4 氧化铝短纤维的制造方法	34
2.4 碳化硅质纤维增强体	35
2.4.1 先驱丝法制备碳化硅纤维	35
2.4.2 化学气相沉积法制备碳化硅纤维	39
2.5 芳纶纤维增强体	40
2.5.1 Kevlar 纤维的制备	40
2.5.2 芳纶纤维的结构	41
2.5.3 芳纶纤维的性能	41
2.5.4 芳纶纤维的应用	42
2.6 硼纤维增强体	43
2.6.1 硼纤维的发展历史	43
2.6.2 硼纤维的制造	43
2.6.3 硼纤维的性能	44
2.6.4 硼纤维的应用	44
2.7 晶须	44
2.7.1 晶须的生长机制	45
2.7.2 晶须的制备方法	46
2.7.3 晶须的性能	47
2.7.4 硼酸铝晶须	47
2.7.5 晶须的应用与前景	48
2.8 纤维预制体	48
2.8.1 纤维预制体的分类	48
2.8.2 纤维预制体的二维织造工艺	48
2.8.3 三维纺织工艺	50
参考文献	53
3 聚合物基复合材料	54
3.1 概述	54
3.1.1 聚合物基复合材料的发展	54
3.1.2 聚合物基复合材料的定义和分类	55
3.1.3 聚合物基复合材料的特点	55
3.2 聚合物基体	57
3.2.1 概述	57
3.2.2 热固性基体	59
3.2.3 热塑性基体	63
3.3 聚合物基复合材料界面	65
3.3.1 聚合物基复合材料界面的形成	65
3.3.2 改善聚合物基复合材料界面的原则	65

3.3.3 聚合物基复合材料的界面及改善途径	66
3.4 聚合物基复合材料的制备工艺	70
3.4.1 复合材料预浸料、预混料的制备	71
3.4.2 手糊成型	78
3.4.3 袋压成型	78
3.4.4 缠绕成型	79
3.4.5 拉挤成型	80
3.4.6 模压成型	81
3.4.7 树脂传递模塑	82
3.4.8 纤维增强热塑性聚合物(FRTP)成型技术	83
3.4.9 注射成型	83
3.5 聚合物基复合材料的力学性能	84
3.5.1 静态力学性能	84
3.5.2 疲劳性能	86
3.5.3 冲击和韧性	86
参考文献	88
4 金属基复合材料	89
4.1 概述	89
4.1.1 金属基复合材料的发展	89
4.1.2 金属基复合材料的分类	90
4.1.3 金属基复合材料的性能特点	93
4.2 金属基复合材料的基体	93
4.2.1 基体的选用原则	94
4.2.2 各类金属基体	94
4.3 金属基复合材料的制造方法	100
4.3.1 固态法	101
4.3.2 液态法	102
4.3.3 原位复合法	105
4.4 金属基复合材料的界面	108
4.4.1 金属基复合材料界面结构及界面反应	109
4.4.2 界面对金属基复合材料性能的影响	112
4.4.3 界面优化及界面反应控制途径	114
4.5 金属基复合材料的性能与应用	115
4.5.1 铝基复合材料	116
4.5.2 镁基复合材料	121
4.5.3 钛基复合材料	123
4.5.4 金属间化合物基复合材料	124
4.5.5 混杂增强金属基复合材料	125

参考文献	125
5 陶瓷基复合材料	127
5.1 第二相颗粒增韧	127
5.1.1 热膨胀失配增韧机制与增韧效果预测	127
5.1.2 应力诱导微裂纹区增韧机制	130
5.1.3 残余应力场增韧机制	131
5.1.4 颗粒的裂纹桥联增韧机制	132
5.2 ZrO ₂ 相变增韧陶瓷	133
5.2.1 ZrO ₂ 相变增韧机理	133
5.2.2 ZrO ₂ 增韧陶瓷性能及用途	137
5.3 晶须增韧陶瓷	140
5.3.1 晶须的增韧机制	140
5.3.2 影响韧化行为的因素	141
5.3.3 晶须增韧陶瓷基复合材料的制备技术	142
5.3.4 晶须增韧陶瓷基复合材料的性能与应用	144
5.4 纤维增韧陶瓷基复合材料	149
5.4.1 纤维增韧陶瓷基复合材料力学行为与增韧机制	149
5.4.2 纤维增韧陶瓷基复合材料制备技术	151
5.4.3 纤维增韧陶瓷基复合材料界面和界面控制	159
5.4.4 碳纤维 SiC 基复合材料	164
5.4.5 纤维增韧氧化物基复合材料	169
5.4.6 纤维增韧玻璃陶瓷基复合材料	177
5.5 仿生结构陶瓷基复合材料	179
5.5.1 贝壳珍珠层的微观结构与力学性能	180
5.5.2 仿生结构陶瓷基复合材料设计思路与制备工艺	186
5.5.3 层状陶瓷基复合材料增韧机制	188
5.5.4 Si ₃ N ₄ 基层状复合陶瓷材料	189
5.5.5 氧化物基层状结构复合材料	204
参考文献	210
6 碳/碳复合材料	214
6.1 碳/碳复合材料的发展和特点	214
6.2 碳/碳复合材料的制造工艺	215
6.2.1 碳/碳复合材料的制备过程	215
6.2.2 等温化学气相渗透 (ICVI)	217
6.2.3 热梯度化学气相渗透 (TCVI)	218
6.2.4 化学液相气化渗透 (CLVI)	219
6.2.5 浸渍热解工艺	220

6.2.6 热解碳的微观结构和沉积形成机理	222
6.2.7 制备工艺的计算机模拟	224
6.3 碳/碳复合材料的性能	227
6.3.1 力学性能	227
6.3.2 热物理性能	229
6.3.3 抗烧蚀性能	230
6.3.4 疲劳特性	230
6.3.5 摩擦磨损性能	231
6.3.6 生物相容性	233
6.4 碳/碳复合材料抗氧化技术	234
6.4.1 碳/碳复合材料的氧化机理	234
6.4.2 基体改性技术	234
6.4.3 抗氧化涂层技术	235
6.5 碳/碳复合材料的应用	237
6.5.1 热结构部件的应用	237
6.5.2 耐烧蚀材料的应用	238
6.5.3 高性能刹车材料的应用	240
6.5.4 生物医学方面的应用	240
6.5.5 其他方面的应用	241
参考文献	241

1 复合材料基础

1.1 复合材料发展概况

材料在人类发展史上起着十分重要的作用,一种新材料的出现,往往会引起生产工具的革新和生产力的大幅度提高。历史学家常把人类的发展史按石器时代、陶器时代、青铜器时代和铁器时代来划分。可以说,人类的文明史也就是材料的进步史。

20世纪以来,高度成熟的钢铁工业已成为现代工业的重要支柱,在已使用的结构材料中,钢铁材料占一半以上,但是随着宇航、导弹、原子能等现代技术的飞速发展,现代的钢铁和有色金属材料已很难满足要求。例如在设计导弹、人造卫星、飞机的承载构件时,理想的结构材料应具有重量轻、强度和模量高的特点,即比强度和比模量要高。然而,即使比普通钢强度高七倍左右的高强度钢,由于密度大,其比强度仍很低,要增加构件的强度就必须同时增加其重量,这对高速运动的部件来说是无意义的。至于比模量,常用的各种工程材料其数值很接近,相互替代意义不大。

当三大合成材料在21世纪相继问世以后,材料科学领域发生了深刻的变化。塑料比铝轻一半左右,比钢轻80%~87%,用塑料制造构件所需的劳动量比金属材料少 $\frac{2}{3}$ 以上。但是,塑料强度低、耐热性差。20世纪40年代迅速发展起来的新型复合材料使上述材料的缺点得到了克服。例如碳纤维增强树脂复合材料的比模量比钢和铝合金高五倍,其比强度也高三倍以上,同时还具有碳纤维的密度小、耐热、耐化学腐蚀、耐热冲击、热膨胀小、耐烧蚀等优良的性能。碳纤维/树脂复合材料作为工程材料和烧蚀材料可以大大减轻宇宙飞船、导弹、飞机等的重量,提高其有效载荷,并改善其性能。

复合材料,顾名思义,就是由两种或两种以上的材料经一定的复合工艺制造出来的一种新型材料。自然界中存在许多天然的复合材料。例如树木和竹子是纤维素和木质素的复合体;动物骨骼则由无机磷酸盐和蛋白质胶原复合而成。人类很早就接触和使用各种天然复合材料,并仿效自然界制作复合材料。例如早在六千多年前,我国陕西西半坡人就懂得将草梗和泥筑墙;而世界闻名的我国的传统工艺品——漆器就是由麻纤维和土漆复合而成的,至今已有四千多年的历史。现代复合材料的制作成功则要从1942年的第二次世界大战中玻璃纤维增强聚酯树脂复合材料被美国空军用于制造飞机构件开始算起。材料科学家们认为,就世界范围而论,从1940年到1960年这20年间,是玻璃纤维增强塑料时代,可以称为复合材料发展的第一代。从1960年到1980年这20年间是先进复合材料的发展时期,1960年到1965年英国研制出碳纤维,1971年美国杜邦公司开发出Kevler-49,1975年先进复合材料“碳纤维增强环氧树脂复合材料及Kevler纤维增强环氧树脂复合材料”已用于飞机、火箭的主承力件上,这一时期被称为复合材料发展的第二代。1980年到1990年间,是纤维增强金属基复合材料的时代,其中以铝基复合材料的应用最为广泛,这一时期是复合材料发展的第三代。1990年以后则被认为是复合材料发展的第四代,主要发展多功能复合材料,如机敏(智能)复合材料和梯度功能材料等。随着新型复合材料的不断涌现,复合材料不仅只应用在导弹、火箭、人造卫星等尖端工业中,在航空、汽车、造船、建筑、电子、桥梁、机械、医疗和体育等各个部门都得到应用。

1.2 复合材料的定义、命名和分类

1.2.1 复合材料的定义

复合材料是由两种或两种以上异质、异形、异性的材料复合而成的新型材料。它既能保留原组成材料的主要特色，并通过复合效应获得原组分所不具备的性能。可以通过设计使各组分的性能互相补充并彼此关联，从而获得新的优越性能，与一般材料的简单混合有本质的区别。

从复合材料的定义中可以看出，一般材料的简单混合与复合材料的本质区别主要体现在两个方面：其一是复合材料不仅保留了原组成材料的特点，而且通过各组分的相互补充和关联可以获得原组分所没有的新的优越性能；其二是复合材料的可设计性，如结构复合材料不仅可根据材料在使用中受力的要求进行组元选材设计，更重要的是还可进行复合结构设计，即增强体的比例、分布、排列和取向等的设计。对于结构复合材料来说，是由能承受载荷的增强体组元与既能连接增强体成为整体又起传递力作用的基体组元构成的。由不同的增强体和不同的基体即可组成名目繁多的结构复合材料。

1.2.2 复合材料的命名

复合材料在世界各国还没有统一的名称和命名方法，比较共同的趋势是根据增强体和基体的名称来命名，一般有以下三种情况：

(1) 强调基体时以基体材料的名称为主。如树脂基复合材料、金属基复合材料、陶瓷基复合材料等。

(2) 强调增强体时以增强体材料的名称为主。如玻璃纤维增强复合材料、碳纤维增强复合材料、陶瓷颗粒增强复合材料等。

(3) 基体材料名称与增强体材料名称并用。这种命名方法常用以表示某一种具体的复合材料，习惯上把增强体材料的名称放在前面，基体材料的名称放在后面，如“玻璃纤维增强环氧树脂复合材料”，或简称为“玻璃纤维/环氧树脂复合材料或玻璃纤维/环氧”。而我国则常把这类复合材料通称为“玻璃钢”。

国外还常用英文编号来表示，如 MMC (Metal Matrix Composite) 表示金属基复合材料，FRP (Fiber Reinforced Plastics) 表示纤维增强塑料，PMC (Polymer Matrix Composite) 表示聚合物基复合材料，CMC (Ceramic Matrix Composite) 表示陶瓷基复合材料。

1.2.3 复合材料的分类

1.2.3.1 按基体材料类型分类

复合材料按基体材料类型可以分为有机高分子聚合物基、无机非金属材料基和金属基复合材料三大类，按有机材料类型又可分为树脂基、橡胶基和木质基；按树脂种类又有热固性树脂基和热塑性树脂基之分；按无机非金属材料类型可以分为玻璃基、陶瓷基、水泥基和碳基；按陶瓷种类又有氧化铝基、氧化锆基、石英玻璃基等；按金属种类可以分为铝基、铜基、镁基和钛基等，见图 1-1。

1.2.3.2 按增强体类型分类

按增强体分类见图 1-2。

1.2.3.3 按功能分类

复合材料按功能可分为：功能复合材料和结构复合材料，本书主要讨论结构复合材料。

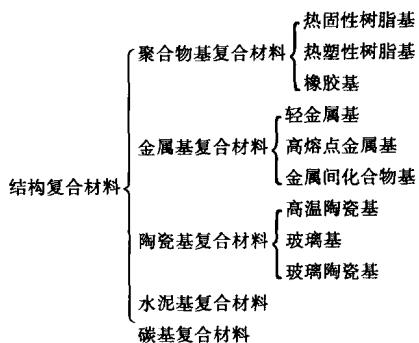


图 1-1 结构复合材料按基体分类

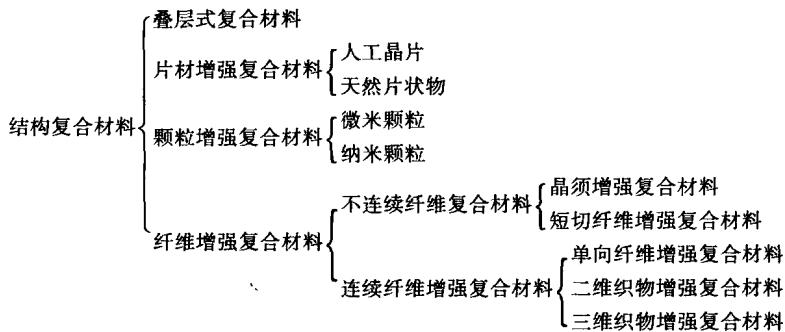


图 1-2 结构复合材料按增强体类型分类

1.3 复合材料的组成

结构复合材料由基体、增强体和两者之间的界面组成,复合材料的性能则取决于增强体与基体的比例以及三个组成部分的性能。

1.3.1 复合材料的基体

复合材料的基体是复合材料中的连续相,起到将增强体黏结成整体,并赋予复合材料一定形状、传递外界作用力、保护增强体免受外界环境侵蚀的作用。复合材料所用基体主要有聚合物、金属、陶瓷、水泥和碳等。

1.3.1.1 聚合物基体

聚合物基复合材料是复合材料的主要品种,其产量远远超过其他基体的复合材料。习惯上把橡胶基复合材料划入橡胶材料,所以聚合物基体一般仅指热固性聚合物与热塑性聚合物。热固性聚合物是由某些低分子的合成树脂在加热、固化剂或紫外线等作用下,发生交联反应并经过凝胶化阶段和固化阶段形成不熔、不溶的固体。这类聚合物耐温性较高,尺寸稳定性好,但一旦成型后无法重复加工。热塑性聚合物即通称的塑料,这类聚合物在加热到一定温度时可以软化甚至流动。从而在压力和模具的作用下成型,并在冷却后硬化固定。这类聚合物一般软化点较低,容易变形,但可再加工使用。

热固性基体主要包括不饱和聚酯树脂、环氧树脂、酚醛树脂等。室温低压成型是不饱和聚酯树脂的突出特点,是玻璃纤维增强塑料的常用基体;环氧树脂广泛用做碳纤维复合材料及绝缘复

合材料;酚醛树脂则大量用于摩擦复合材料。

热塑性聚合物是指具有线型或支链型结构的高分子化合物。热塑性聚合物基复合材料发展较晚,但这类复合材料具有不少热固性聚合物所不具备的优点,故一直在快速增长。首先是该聚合物本身的断裂韧性好,提高了复合材料的抗冲击能力;其次是吸湿性低,可改善聚合物基复合材料的耐环境能力。可以作为复合材料基体的热塑性聚合物较多,包括各种通用塑料(如聚丙烯、聚氯乙烯等)、工程塑料(如尼龙、聚碳酸酯等)以及特种耐高温聚合物(如聚酰酰酮、聚酰砜及杂环类聚合物等)。

聚丙烯是通用大品种塑料,用做复合材料基体的聚丙烯一般为有规立构并为半结晶的结构体,熔点176℃;所用增强体主要为廉价的玻璃纤维,有时加入一些无机填料,以满足性能价格比的要求。

聚酰胺商品名尼龙,是常用的工程塑料,具有半结晶结构。聚酰胺的品种较多,用于复合材料的为尼龙66。它可以与各种增强体复合,多数为玻璃纤维。聚酰胺塑料本身具有良好的强韧性,且有耐磨、自润滑性能,特别是耐油、抗化学腐蚀性强。其支撑复合材料进一步提高力学性能和耐热性,并保留了其他优点,因此特别适合于制造汽车壳体部件和油箱,此外也可以采用造粒法制造中小型齿轮和机械零件。

聚酰酰酮是近来发展的典型耐高温工程塑料。它是一种结晶度较高的聚合物,各种性能均很好,特别是耐温性。它适合制备高性能复合材料制品,基本上是与碳纤维或芳酰胺纤维采用薄膜叠层法复合制成预浸料,然后经剪裁放入模具中热压成型的。复合材料的热变形温度为300℃,在200℃以下能保持良好的力学性能,例如用60%单向碳纤维的增强强度可达1.8 GPa,模量为120 GPa;另外还具有阻燃性和抗辐射性。该种复合材料适合于航空、航天用制件,如机翼、天线部件、雷达罩等。

1.3.1.2 金属基体

金属基体的选择对复合材料的性能有决定性作用,金属基体的密度、强度、塑性、导热性、导电性、耐热性、抗腐蚀性等均将影响复合材料的比强度、比刚度、耐高温、导热、导电等性能。目前用做金属基复合材料的金属有铝及铝合金、镁合金、钛合金、铜与铜合金、锌合金、铅、钛铝及镍铝金属间化合物等。基体材料的成分的正确选择对能否充分组合和发挥基体金属和增强体的性能特点,获得预期的优异综合性能以满足使用要求十分重要。

金属基复合材料构件的使用性能要求是选择金属基体材料最重要的依据。在宇航、航空、先进武器、电子、汽车技术领域和不同的工况条件下对复合材料构件的性能要求有很大差异。在航天、航空技术中高比强度、比模量、尺寸稳定性是最重要的性能要求。作为飞行器和卫星构件宜选用密度小的轻金属合金,与高强度、高模量的石墨纤维、硼纤维等组成石墨/镁、石墨/铝、硼/铝复合材料,可用于航天飞行器、卫星的结构件。高性能发动机则要求复合材料不仅具有高比强度、比模量性能,还要求具有优良的耐高温性能,能在高温、氧化气氛中正常工作。一般的铝、镁合金就不适用,而需要选用钛基合金、镍基合金以及金属间化合物作基体材料。在汽车发动机中要求其零件耐热、耐磨、导热、有一定的高温强度等,同时又要求成本低,适于批量生产,则选用铝合金作为基体材料与陶瓷颗粒、短纤维组成复合材料。

由于增强体的性质和增强机理不同,在基体材料的选择上有很大差别。对于连续纤维增强的金属基复合材料,纤维是主要承载物体,纤维本身具有很高的强度和模量,而金属基体的强度和模量远远低于纤维的性能,因此在连续纤维增强的金属基复合材料中基体的主要作用应是以充分发挥增强纤维的性能为主,基体本身应与纤维有良好的相容性和塑性,而并不要求基体本身有很高的强度,如碳纤维增强铝基复合材料中纯铝或含有少量合金元素的铝合金作为基体比高

强度铝合金要好得多,高强度铝合金作为基体复合材料的性能反而降低。

对于颗粒、晶须和短纤维增强的金属基复合材料,基体是主要承载物,基体强度对非连续相增强金属基复合材料具有决定性的影响。因此获得高性能的金属基复合材料必须选用高强度的铝合金为基体,这与连续纤维增强金属基复合材料基体的选择完全不同。

除此之外在选择金属基体时要充分考虑基体与增强体的相容性。

用于各种航天、航空、汽车、先进武器等结构件的复合材料一般均要求有高的比强度和比刚度,有高的结构效率,因此大多选用铝及铝合金、镁及镁合金作为基体金属。目前研究发展较成熟的金属基复合材料主要是铝基、镁基复合材料,用它们制成各种高比强度、高比模量的轻型结构件,广泛用于宇航、航空、汽车等领域。

在发动机,特别是燃气轮机中所需要的结构材料是热结构材料,要求复合材料零件在高温下安全工作,工作温度在650~1200℃左右,同时要求复合材料有良好的抗氧化、抗蠕变、耐疲劳和良好的高温力学性能。铝、镁复合材料一般只能用在450℃左右,而钛合金基体复合材料可用到650℃,镍、钴基复合材料可在1200℃使用。最近正在研究的金属间化合物为热结构复合材料的基体。

1.3.1.3 陶瓷基复合材料的基体

由于陶瓷材料主要以共价键和离子键结合,同时晶体结构较为复杂,使得陶瓷材料通常为脆性断裂,影响了其作为结构材料的广泛使用。为此在陶瓷基复合材料中引入第二相颗粒、晶须以及纤维的主要目的是提高陶瓷材料的韧性。用做基体材料的陶瓷一般应具有优异的耐高温性能、与增强相之间有良好的界面相容性以及较好的工艺性能。常用的陶瓷基体主要包括玻璃、玻璃陶瓷、氧化物和非氧化物。

玻璃是无机材料经高温熔融冷却硬化而得到的一种非晶态固体。将特定组成(含晶核剂)的玻璃进行晶化热处理,在玻璃内部均匀析出大量微小晶体并进一步长大,形成致密微晶相,玻璃相充填于晶界,得到像陶瓷一样的多晶固体材料称为玻璃陶瓷。玻璃陶瓷的主要特征是能够保持先前成型的玻璃器件的形状,晶化通过内部成核和晶体生长有效完成。玻璃陶瓷的性能由热处理时玻璃产生的晶相的物理性能和晶相与残余玻璃相的结构关系控制。玻璃和玻璃陶瓷作为陶瓷基复合材料的基体具有如下特点:(1)玻璃的化学组成范围广泛,可以通过调整化学成分使其达到与增强体化学相容;(2)通过调整玻璃的化学成分调节其物理性能使其与增强体物理性能匹配;(3)玻璃类材料弹性模量低,有可能采用高弹性模量的纤维来获得明显的增强效果;(4)由于玻璃在一定温度下可发生黏性流动,容易实现复合材料的致密化。玻璃和玻璃陶瓷主要用做氧化铝纤维、碳化硅纤维、碳纤维以及碳化硅晶须增强复合材料的基体。常用玻璃及玻璃陶瓷基体的基本特性见表1-1。

表1-1 常用玻璃及玻璃陶瓷基体基本特性

基体类型	主要成分	辅助成分	主要晶相	T _{max} /℃	弹性模量/GPa
玻璃	7740	B ₂ O ₃ , SiO ₂	Na ₂ O		600 65
	1723	Al ₂ O ₃ , MgO, CaO, SiO ₂	B ₂ O ₃ , BaO		700 90
	7933	SiO ₂	B ₂ O ₃		1150 65
玻璃陶瓷	LAS-I	Li ₂ O, Al ₂ O ₃ , MgO, SiO ₂	ZnO, ZrO ₂ , BaO	β-锂辉石	1000 90
	LAS-II	Li ₂ O, Al ₂ O ₃ , MgO, SiO ₂ , Nb ₂ O ₅	ZnO, ZrO ₂ , BaO	β-锂辉石	1100 90
	LAS-III	Li ₂ O, Al ₂ O ₃ , MgO, SiO ₂ , Nb ₂ O ₅	ZrO ₂	β-锂辉石	1200 90
	MAS	Al ₂ O ₃ , MgO, SiO ₂	BaO	堇青石	1200

续表 1-1

基体类型	主要成分	辅助成分	主要晶相	T _{max} /℃	弹性模量/GPa
玻璃陶瓷	BMAS	BaO, Al ₂ O ₃ , MgO, SiO ₂		1250	105
	CAS	CaO, Al ₂ O ₃ , SiO ₂	钙长石	1250	90
	MLAS	Li ₂ O, Al ₂ O ₃ , MgO, SiO ₂	α - 莹青石	1250	

陶瓷基复合材料大多以航空发动机为应用背景,陶瓷基复合材料与其他材料相比的优势在于耐高温、密度小、比模量高,有较好的抗氧化性和耐摩擦性能,选择耐高温陶瓷基体应使基体具有较高的熔点、较低的高温挥发性、良好的抗蠕变性能和抗热震性能以及良好的抗氧化性能。目前用做陶瓷基复合材料基体的氧化物主要有氧化铝、氧化锆、莫来石、锆英石;非氧化物主要有氮化硅、碳化硅、氮化硼等,目前研究较多的是碳纤维增韧碳化硅和碳化硅纤维增韧碳化硅。常用耐高温陶瓷基体基本性能见表 1-2。

表 1-2 耐高温陶瓷基体的基本性能

性能 类型	密度/g·cm ⁻³	熔点/℃	弹性模量 /GPa	热导率 /W·(m·K) ⁻¹	线膨胀 系数/℃ ⁻¹	莫氏硬度
氧化铝	3.99	2053	435	5.82	8.8 × 10 ⁻⁶	9
氧化锆	6.10	2677	238	1.67	(8~10) × 10 ⁻⁶	7
莫来石	3.17	1860	200	3.83	5.6 × 10 ⁻⁶	6~7
碳化硅	3.21	2545	420	41.0	5.12 × 10 ⁻⁶	9
氮化硅	3.19	1900	385	30.0	3.2 × 10 ⁻⁶	9

1.3.1.4 水泥基复合材料的基体

从严格意义上讲,混凝土材料本身就是一种复合材料,它是胶凝材料、水和粗、细骨料按适当比例拌和均匀,经浇捣成型后硬化而成。通常所说的混凝土,是指以水泥、水、砂和石子所组成的普通混凝土。混凝土拌和物具有良好的塑性,可浇制成各种形状的构件;并且混凝土与钢筋具有良好的黏结力,能和钢筋协同工作,组成钢筋混凝土或预应力钢筋混凝土,从而使其广泛用于各种工程。但普通混凝土还存在体积密度大、导热系数高、抗拉强度偏低以及抗冲击韧性差等缺点。另外,随着工程建设的范围和规模不断扩大,混凝土结构物所处的环境和受力条件更加苛刻,不仅要求具有高的强度,而且还要求混凝土具有低渗透性、高耐化学腐蚀性、高耐久性等,为此混凝土的性能有待进一步改进。

水泥基复合材料是指以水泥净浆、水泥砂浆或混凝土为基体与其他材料组合形成的复合材料。主要分为两大类:纤维增强水泥基复合材料和聚合物混凝土复合材料。

1.3.1.5 碳/碳复合材料基体

碳/碳复合材料的碳基体可以从多种碳源采用不同的方法获得,典型的基体有树脂碳和热解碳,前者是合成树脂或沥青经炭化和石墨化而得,后者是由烃类气体的气相沉积而成。当然,也可以是这两种碳的混合物。其加工工艺方法可归结为以下几方面:

(1) 把来源于煤焦油和石油的熔融沥青在加热加压条件下浸渍到碳/石墨纤维结构中去,随后进行热解和再浸渍。

(2) 已知有些树脂基体在热解后具有很高的焦化强度,例如,有几种牌号的酚醛树脂和醇树脂,热解后的产物能够很有效地渗透进较厚的纤维结构。热解后必须进行再浸渍再热解,如此反

复若干次。

(3) 通过气相(通常是甲烷和氮气,有时还有少量氢气)化学沉积法在热的基质材料(如碳/石墨纤维)上形成高强度热解石墨。也可以把气相化学沉积法和上述两种工艺结合起来以提高碳/碳复合材料的物理性能。

(4) 把由上述方法制备的但仍然是多孔状的碳/碳复合材料在能够形成耐热结构的液态单体中浸渍,是又一种精致方法。可选用的这类单体很有限,但是由四乙烯基硅酸盐和强无机酸催化剂组成的渗透液将会产生具有良好耐热性的硅-氧网络。硅树脂也可以起到同样的作用。

浸渍用的基体树脂应精心选择,它应具有残碳量高、有黏性、流变性好以及与碳纤维有物理相容性,常用的浸渍剂有呋喃、酚醛和糠酮等热固性树脂以及石油沥青、煤沥青等。酚醛树脂经炭化后转化为难石墨化的玻璃碳,耐烧蚀性能优异;石墨沥青 A-240 等的石墨化程度高,与碳纤维一样具有良好的物理相容性。沥青与气孔壁有良好的润湿和黏结性,炭化后残留的碳向孔壁收缩,有利于第二次再浸渍和再炭化;树脂与孔壁黏结不良而自身黏结强,炭化后树脂碳与孔壁脱黏,自身成为一团而堵塞气孔,不利于再浸渍和密度的再提高。

沥青含有多种芳环和杂环化合物,其残碳量高,在热处理过程中形成易石墨化的中间相,具有更优异的力学性能,特别是模量高。在浸渍过程中,随着温度的升高,呈现出流变特性,黏度下降,润湿性得到改善,接触角 θ 减少,易于孔壁黏结。显然,中温沥青比高温沥青更适宜用做浸渍剂;沥青本身就是黏结剂,可与孔壁紧密黏结,填孔效果比较好。

碳/碳复合材料基体树脂除上述的树脂碳外,还有低碳烃类的热解碳。这些基体碳的作用是固定坯体的原始形状和结构,与增强纤维组成一个承载外力的整体,可将承载外力有效地传递给增强纤维,使坯体致密化。

1.3.2 复合材料增强体

增强体是高性能结构复合材料的关键组分,在复合材料中起着增加强度、改善性能的作用。增强体按形态分为颗粒状、纤维状、片状、立方编制物等。一般按化学特征来区分,即无机非金属类(共价键和离子键)、有机聚合物类(共价键、高分子链)和金属类(金属键)。图 1-3 示出了一些常用纤维增强体的强度和模量。从图 1-3 中不难看出,高强度碳纤维和高模量碳纤维性能非常突出,碳化硅纤维、硼纤维和有机聚合物的聚芳酰胺、超高分子量聚乙烯纤维也具有很好的力学性能。常用纤维增强体的品种及性能见表 1-3,详见第 2 章。

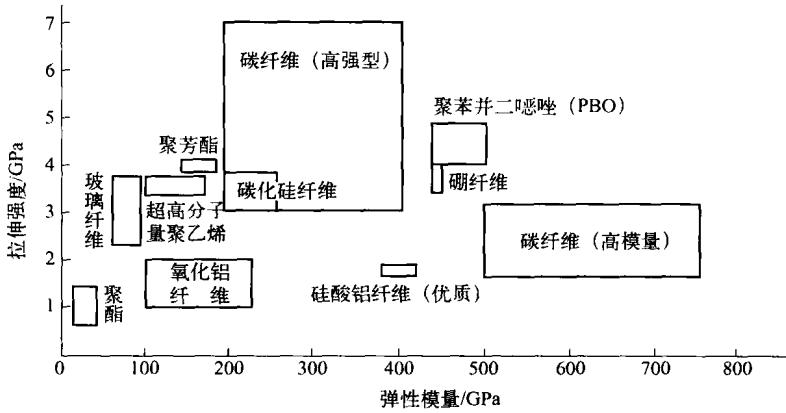


图 1-3 各种纤维增强体的拉伸强度和弹性模量