



“十三五”国家重点出版物出版规划项目
“十二五”江苏省高等学校重点教材
材料科学与工程系列

复合材料 (第2版)

Composite Materials

● 主 编 刘万辉

● 副主编 王旭红 鲍爱莲

哈尔滨工业大学出版社



“十三五”国家重点出版物出版规划项目
材料科学研究与工程技术系列



复合材料

(第2版)

Composite Materials

- 主 编 刘万辉
- 副主编 王旭红 鲍爱莲

哈尔滨工业大学出版社

内 容 提 要

本书由8章组成,系统介绍了复合材料的发展概况、命名分类、性能及应用,复合材料的基体和增强体,复合材料界面和界面优化设计,聚合物基复合材料、金属基复合材料、陶瓷基复合材料、水泥基复合材料和新型复合材料等的制备工艺、成型方法、加工工艺等内容。本书的特点是通用性较强并具有较强的实用性。

本书既可作为高等院校材料科学与工程各专业学生的教材,也可供相关专业技术人员参考。

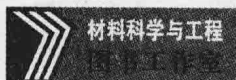
图书在版编目(CIP)数据

复合材料/刘万辉主编.—2版.—哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2017.3

ISBN 978-7-5603-6363-9

I. ①复… II. ①刘… 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(2016)第321484号



责任编辑 许雅莹

封面设计 卞秉利

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街10号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 黑龙江艺德印刷有限责任公司

开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 14.25 字数 338千字

版 次 2011年8月第1版 2017年3月第2版第1次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-6363-9

定 价 28.00元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

第2版前言

《复合材料》课程是高等工科院校材料学科以及相关专业的专业必修课。课程任务是从实际工程应用角度出发,阐明复合材料的基本理论,掌握复合材料的基体材料、增强材料、制备工艺等因素与性能的关系,以及复合材料的应用领域与未来的发展趋势。随着工业技术水平不断提高,复合材料在国民经济中的地位越来越重要,学习并掌握复合材料相关知识,对于材料类专业的学生是十分必要的。

本书是2015年江苏省高等学校重点教材项目的成果,亦是为满足工科院校材料类专业学生需求而编写的通用性本科教材。相对第1版而言,本书在内容上做了适当调整,新增石墨烯复合材料、玻璃纤维生产工艺过程图等知识点。由于本书主要供非复合材料专业的学生使用,所以教材内容重点在于各种复合材料的制备方法、加工工艺和应用等方面,力求深入迁出,理论联系实际,重视知识体系及内容的实用性。本书可作为相关专业的本科生教材,也可供从事相关领域的工程技术人员、参考。

本书为长期从事复合材料教学的一线教师编写,第2版修订工作由常熟理工学院刘万辉负责,并编写修订了第1~3章;鲍爱莲编写修订第4、5章;王旭红编写修订第6、7章;江苏科技大学成烨、成都飞机工业集团有限责任公司窦作勇、南通科星化工有限公司王凯华参与本书第8章及其他章节编写修订工作;王剑、周雪峰、孙德勤、徐一、卢斌峰、张黎伟等博士亦参与内容的校核。同时,在教材编写过程中,得到了编写人员所在单位的领导及老师们的大力支持,在此表示衷心感谢。

由于编者水平有限,加之时间仓促,书中难免存在不足之处,敬请广大读者批评指正。

编 者
2016.12

目 录

第1章 绪 论	1
1.1 复合材料的发展概述	1
1.2 复合材料的命名及分类	2
1.3 复合材料的性能	5
1.4 复合材料的应用	7
第2章 复合材料的基体和增强体	9
2.1 基体材料	9
2.2 复合材料增强体	18
第3章 复合材料界面和界面优化设计	42
3.1 复合材料界面的概念	42
3.2 聚合物基复合材料界面及改性方法	42
3.3 金属基复合材料界面	50
第4章 聚合物基复合材料	55
4.1 聚合物基复合材料的种类	55
4.2 聚合物基复合材料结构设计	62
4.3 聚合物基复合材料成型加工技术	77
第5章 金属基复合材料	95
5.1 金属基复合材料的种类和性能	95
5.2 金属基复合材料的制造工艺	99
5.3 铝基复合材料	116
5.4 镁基复合材料	122
5.5 钛基复合材料	125
5.6 镍基复合材料	129
第6章 陶瓷基复合材料	132
6.1 陶瓷基复合材料的种类	132
6.2 陶瓷基复合材料的制备工艺	136
6.3 典型纤维增强陶瓷基复合材料	149
第7章 水泥基复合材料	160
7.1 概 述	160
7.2 水泥基复合材料的种类及基本性能	165
7.3 纤维增强水泥基复合材料	167
7.4 聚合物混凝土复合材料	180
7.5 水泥基复合材料的应用	186

第8章 新型复合材料	192
8.1 碳/碳复合材料	192
8.2 纳米复合材料	203
8.3 石墨烯复合材料	212
参考文献	221

1	1.1 碳/碳复合材料	1.1
2	1.2 碳/碳复合材料	1.2
3	1.3 碳/碳复合材料	1.3
4	1.4 碳/碳复合材料	1.4
5	1.5 碳/碳复合材料	1.5
6	1.6 碳/碳复合材料	1.6
7	1.7 碳/碳复合材料	1.7
8	1.8 碳/碳复合材料	1.8
9	1.9 碳/碳复合材料	1.9
10	1.10 碳/碳复合材料	1.10
11	1.11 碳/碳复合材料	1.11
12	1.12 碳/碳复合材料	1.12
13	1.13 碳/碳复合材料	1.13
14	1.14 碳/碳复合材料	1.14
15	1.15 碳/碳复合材料	1.15
16	1.16 碳/碳复合材料	1.16
17	1.17 碳/碳复合材料	1.17
18	1.18 碳/碳复合材料	1.18
19	1.19 碳/碳复合材料	1.19
20	1.20 碳/碳复合材料	1.20
21	1.21 碳/碳复合材料	1.21
22	1.22 碳/碳复合材料	1.22
23	1.23 碳/碳复合材料	1.23
24	1.24 碳/碳复合材料	1.24
25	1.25 碳/碳复合材料	1.25
26	1.26 碳/碳复合材料	1.26
27	1.27 碳/碳复合材料	1.27
28	1.28 碳/碳复合材料	1.28
29	1.29 碳/碳复合材料	1.29
30	1.30 碳/碳复合材料	1.30
31	1.31 碳/碳复合材料	1.31
32	1.32 碳/碳复合材料	1.32
33	1.33 碳/碳复合材料	1.33
34	1.34 碳/碳复合材料	1.34
35	1.35 碳/碳复合材料	1.35
36	1.36 碳/碳复合材料	1.36
37	1.37 碳/碳复合材料	1.37
38	1.38 碳/碳复合材料	1.38
39	1.39 碳/碳复合材料	1.39
40	1.40 碳/碳复合材料	1.40
41	1.41 碳/碳复合材料	1.41
42	1.42 碳/碳复合材料	1.42
43	1.43 碳/碳复合材料	1.43
44	1.44 碳/碳复合材料	1.44
45	1.45 碳/碳复合材料	1.45
46	1.46 碳/碳复合材料	1.46
47	1.47 碳/碳复合材料	1.47
48	1.48 碳/碳复合材料	1.48
49	1.49 碳/碳复合材料	1.49
50	1.50 碳/碳复合材料	1.50
51	1.51 碳/碳复合材料	1.51
52	1.52 碳/碳复合材料	1.52
53	1.53 碳/碳复合材料	1.53
54	1.54 碳/碳复合材料	1.54
55	1.55 碳/碳复合材料	1.55
56	1.56 碳/碳复合材料	1.56
57	1.57 碳/碳复合材料	1.57
58	1.58 碳/碳复合材料	1.58
59	1.59 碳/碳复合材料	1.59
60	1.60 碳/碳复合材料	1.60
61	1.61 碳/碳复合材料	1.61
62	1.62 碳/碳复合材料	1.62
63	1.63 碳/碳复合材料	1.63
64	1.64 碳/碳复合材料	1.64
65	1.65 碳/碳复合材料	1.65
66	1.66 碳/碳复合材料	1.66
67	1.67 碳/碳复合材料	1.67
68	1.68 碳/碳复合材料	1.68
69	1.69 碳/碳复合材料	1.69
70	1.70 碳/碳复合材料	1.70
71	1.71 碳/碳复合材料	1.71
72	1.72 碳/碳复合材料	1.72
73	1.73 碳/碳复合材料	1.73
74	1.74 碳/碳复合材料	1.74
75	1.75 碳/碳复合材料	1.75
76	1.76 碳/碳复合材料	1.76
77	1.77 碳/碳复合材料	1.77
78	1.78 碳/碳复合材料	1.78
79	1.79 碳/碳复合材料	1.79
80	1.80 碳/碳复合材料	1.80
81	1.81 碳/碳复合材料	1.81
82	1.82 碳/碳复合材料	1.82
83	1.83 碳/碳复合材料	1.83
84	1.84 碳/碳复合材料	1.84
85	1.85 碳/碳复合材料	1.85
86	1.86 碳/碳复合材料	1.86
87	1.87 碳/碳复合材料	1.87
88	1.88 碳/碳复合材料	1.88
89	1.89 碳/碳复合材料	1.89
90	1.90 碳/碳复合材料	1.90
91	1.91 碳/碳复合材料	1.91
92	1.92 碳/碳复合材料	1.92
93	1.93 碳/碳复合材料	1.93
94	1.94 碳/碳复合材料	1.94
95	1.95 碳/碳复合材料	1.95
96	1.96 碳/碳复合材料	1.96
97	1.97 碳/碳复合材料	1.97
98	1.98 碳/碳复合材料	1.98
99	1.99 碳/碳复合材料	1.99
100	1.100 碳/碳复合材料	1.100

第1章 绪 论

1.1 复合材料的发展概述

材料在人类发展史上起着十分重要的作用。历史证明,材料是社会进步的物质基础与先导,是人类进步的里程碑。历史学家常把人类的发展历史按石器时代、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。现代历史也是如此,人类为了一定的生产或科学目的的实现,一直在不断地研究新材料,所以人类在科学技术上的进步往往是与新材料的出现分不开的。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,会把人类支配和改造自然的能力提高到一个新的高度,给社会生产力和人类生活带来巨大变化。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,随着宇航、导弹、原子能等现代科学技术和工业的飞速发展,现有的钢铁和有色金属材料已很难满足需求,这就对材料提出了质量轻、功能多、价格低等要求。与此同时,人类已掌握了丰富的知识和生产技能,在新材料的研制方面取得了巨大的成就。

材料、能源和信息技术是当前国际公认的新技术革命的三大支柱,一个国家材料的品种、数量和质量,已成为衡量该国科学技术、国民经济水平和国防力量的重要标志。现代科学的发展和技术的进步,对于材料性能的要求日益提高,希望材料既具有某些特殊性能,又具有良好的综合性能。长期以来,人类不断地研究改进原有材料,研究出许多新的材料,并且积累了丰富的应用经验。但发现,所使用的任何一种单一材料尽管有其若干突出的优点,但在一定程度上存在一些明显的缺点,很难满足人类对各种综合指标的要求。因此,采用人工设计和合成的当代新型工程材料应运而生。人类发现将两种或两种以上的单一材料,采用复合的方式可制成新的材料。这些新的材料利用其特有的复合效应,并可以优化设计,保留了原有组分材料的优点,克服或弥补了缺点,并显示出一些新的性能,这就是复合材料。复合材料具有原组成材料所不具备的,并能满足实际需要的特殊性能和综合性能,同时有很强的可设计性。采用复合的方式在一定程度上是研究新材料的捷径,使材料研究逐步摆脱靠经验和摸索的方法研制材料的轨道,向着按预定性能设计新材料的方向发展。复合材料的出现是材料设计方面的一个突破,复合材料的研究与开发越来越受到世界各国的高度重视,得到迅速发展。

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的复合材料,并效仿自然界制作复合材料,例如,世界闻名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。纵观复合材料的发展历史,复合材料的发展大

致可以分为早期复合材料和现代复合材料两个阶段。早期复合材料,由于性能相对较低,生产量大,使用面广,也称为常用复合材料。现代复合材料是材料发展中合成材料时期的产物。学术界开始使用“复合材料”(composite materials, CM)一词大约是在 20 世纪 40 年代,当时出现了玻璃纤维增强不饱和聚酯树脂,并在第二次世界大战中被美国空军用于制造飞机构件,开辟了现代复合材料的新纪元。后来随着高技术发展的需要,在此基础上又发展出高性能的先进复合材料。

材料科学家们认为,就世界范围而论,1940~1960 年玻璃纤维和合成树脂大量商品化生产,玻璃纤维复合材料发展成为具有工程意义的材料,同时相应地开展了与之有关的科研工作,至 60 年代,在技术上臻于成熟,在许多领域开始取代金属材料,称为复合材料发展的第一代。20 世纪 60 年代后陆续开发出多种高性能纤维。20 世纪 80 年代后,进入高性能复合材料的发展阶段。1960~1980 年是先进复合材料飞速发展的时期,被称为复合材料发展的第二代。1960~1965 年英国研制出碳纤维,1971 年美国杜邦公司开发出 Kevlar-49。1980~1990 年,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、医疗和体育等各个领域也都得到应用。

随着现代科技的发展,新材料的发展日益向着结构功能一体化、功能材料智能化、材料与器件集成化、制备与使用的绿色化、材料全寿命的低成本化、材料的复合化方向发展,特别是材料的复合化已经成为 21 世纪新材料技术发展最为重要的方向之一。

1.2 复合材料的命名及分类

根据国际标准化组织(International Organization for Standardization, ISO)的定义,复合材料(composite materials)是由物理或化学性质不同的有机高分子、金属或无机非金属等两种或两种以上材料经一定的复合工艺制造出来的一种新型材料。从定义出发,决定复合材料性能和质量的主要因素是:①原材料组分的性能和质量;②原材料组分比例及复合工艺;③复合材料的界面粘接及处理。

复合材料组成之间的复合模式主要分为宏观复合和细观复合两种。宏观复合主要是指两层以上不同材料之间发生的叠合(也称层合)。从某种意义上讲,这种叠合复合材料实际上是一种复合结构,如铝合金薄板和碳纤维或玻璃纤维复合材料薄片的叠合等,主要按结构形式分类。细观复合是指一种或几种制成细微形状的材料均匀分散于另一种连续材料中,前者称为分散相,后者称为连续相。通常按连续相的性质和按分散相的形状、性质分类,可通过对原材料的选择、各组分分布设计和工艺条件的设计等,使它既能保留原组成材料的主要特色,又能通过复合效应获得原组分所不具备的性能,原组分材料性能互相补充并彼此关联,因而呈现了出色的综合性能,与一般材料的简单混合有本质的区别。

1.2.1 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,而玻璃纤维/环氧树脂则可表示为 GF/Epoxy, 或 G/E_p (G-E_p)。

1.2.2 复合材料的分类

复合材料一般由基体与增强体或功能组元组成,依据金属材料、无机非金属材料 and 有机高分子材料等的不同组合,可构成各种不同的复合材料体系,所以其分类方法也较多。如根据复合过程的性质分类,复合材料可分为自然复合、物理复合和化学复合的复合材料;按性能高低分类,复合材料可分为常用复合材料和先进复合材料,后者主要由碳、芳纶、陶瓷等纤维和晶须等高性能增强体与耐高温的高聚物、金属、陶瓷和碳(石墨)等构成,通常用于各种高技术领域中用量少而性能要求高的场合。本书根据复合材料的使用用途、增强体、基体类型等对其分类如下。

1. 按用途分类

复合材料按用途可分为结构复合材料和功能复合材料。对于结构复合材料,是由能承受载荷的增强体组元与基体组元构成,主要用作承力和次承力结构,通常增强体承担结构使用中的各种载荷,基体则起到粘接增强体予以赋形并传递应力和增韧的作用。要求它质量轻,强度和刚度高,且能耐受一定温度,在某种情况下还要求有膨胀系数小、绝热性能好或耐介质腐蚀等性能。

功能复合材料目前正处于发展的起步阶段,具备非常优越的发展基础。功能复合材料,是指除力学性能以外还提供其他物理性能的复合材料,是由功能体(提供物理性能的基本组成单元)和基体组成的。基体除了起赋形的作用外,某些情况下还能起到协同和辅助的作用。功能复合材料品种繁多,包括具有电、磁、光、热、声、机械(指阻尼、摩擦)等功能作用的各种材料。目前结构复合材料占绝大多数,但已有不少功能复合材料付之应用,而且有广阔的发展前途。

2. 按基体类型分类

复合材料所用基体主要是有机聚合物,也有少量金属、陶瓷、水泥及碳(石墨),常用复合材料按基体类型分类如图 1.1 所示。

3. 按增强体形式分类

复合材料通常也可以按增强体形式分类,如颗粒增强型、纤维增强型、板状复合材料层和层叠式复合材料,如图 1.2 所示。其结构示意图如图 1.3 所示。其中,短纤维在复合材

料中的排列方式又有随机排列和定向排列之分;按纤维的种类,可分为玻璃纤维增强、碳纤维增强、芳纶纤维增强、氧化铝纤维增强、氧化锆纤维增强、石英纤维增强、钛酸钾纤维增强和金属丝增强等;而按金属丝的种类,又可分为钨丝、铜丝、不锈钢丝等;按增强作用的机制,增强颗粒复合材料也可分为弥散增强型和颗粒增强型两类;按层压板增强材料的不同,可分为纸纤维层压板、布纤维层压板、木质纤维层压板、石棉纤维层压板等。

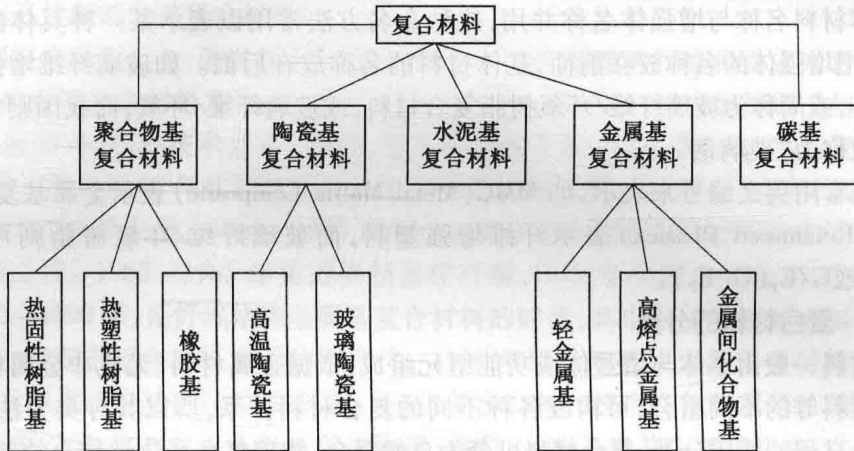


图 1.1 常用复合材料按基体类型分类

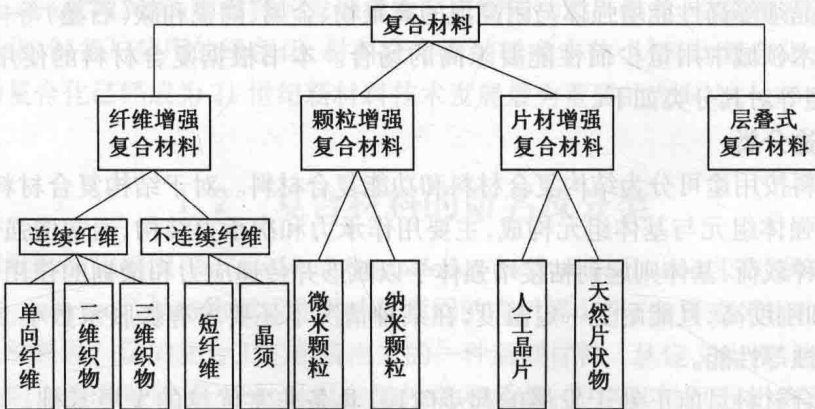


图 1.2 复合材料按增强体形式分类

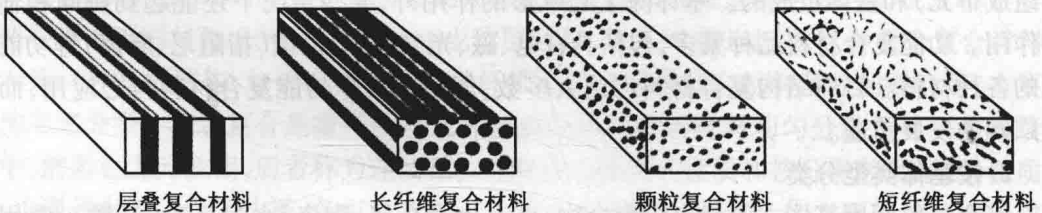


图 1.3 不同复合材料结构示意图

1.3 复合材料的性能

与传统材料相比,复合材料大多具有人为的特征,即一般在自然界中是不存在的,需要采用人工方法进行合成与制备,具备一定的可设计性。复合材料通常由各不相同组分构成,存在各向异性,并存在明显的相界面,其性能是复合材料中各组分性能的综合体现。可以基于材料科学和经验,根据使用要求和受力情况进行材料的设计,确定复合材料组分及其成分、形状和分布及其随后的实现工艺及参数。如前所述,影响复合材料性能的因素很多,如所选用基体和增强物的特性、含量、分布及界面结合情况等,因此,只有通过材料内部组元结构的优化组合,才能获得良好的综合性能。工程中常用的不同种类复合材料的性能特点,主要表现以下几点。

1. 比强度与比模量高

比强度和比模量是用来度量材料承载能力的性能指标。比强度越高,同一零件的自重越小;比模量越高,零件的刚性越大。复合材料的突出优点是比强度和比模量高,有利于材料的减重。表 1.1 为几种常见纤维增强的聚合物基复合材料的比强度、比模量值。复合材料的力学性能呈现轻质高强的特征,其比强度和比模量都比钢和铝合金高出许多。例如玻璃纤维增强树脂基复合材料的密度为 2.0 g/cm^3 ,只有普通碳钢的 $1/4 \sim 1/5$,约是铝合金的 $2/3$,而拉伸强度却超过普通碳钢的拉伸强度,这是现有其他任何材料所不能比拟的。

表 1.1 几种复合材料的比强度和比模量值

材 料	密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	拉伸强度/ $\times 10^3 \text{ MPa}$	弹性模量/ $\times 10^5 \text{ MPa}$	比强度/ $\times 10^7 \text{ cm}$	比模量/ $\times 10^9 \text{ cm}$
钢	7.8	1.03	2.1	0.13	0.27
铝合金	2.8	0.47	0.75	0.17	0.26
钛合金	4.5	0.96	1.14	0.21	0.25
玻璃纤维增强树脂基复合材料	2.0	1.06	0.4	0.53	0.20
碳纤维 II/环氧树脂复合材料	1.45	1.50	1.4	1.03	0.97
碳纤维 I/环氧树脂复合材料	1.6	1.07	2.4	0.67	1.5
有机纤维/环氧树脂复合材料	1.4	1.4	0.8	1.0	0.57
硼纤维/环氧树脂复合材料	2.1	1.38	2.1	0.66	1.0
硼纤维/铝复合材料	2.65	1.0	2.0	0.38	0.57

2. 良好的抗疲劳性能

疲劳破坏是材料在变载荷作用下,由于裂缝的形成和扩展而形成的低应力破坏,如图 1.4 所示。金属材料的疲劳破坏常常是没有任何预兆的突发性破坏。而聚合物基复合材料中纤维与基体的界面能阻止裂纹扩展,其疲劳破坏总是从纤维的薄弱环节开始逐渐扩展到结合面上,因此,破坏前有明显的预兆,不像金属那样来得突然。

大多数金属材料的疲劳强度极限是其拉伸强度的 40% ~ 50%，而碳纤维聚酯树脂复合材料则达 70% ~ 80%。

3. 减振性能好

受力结构的自振频率除与结构本身形状有关外，还与材料的比模量的平方根成正比。复合材料比模量高，故具有高的自振频率，避免了工作状态下共振而引起的早期破坏。同时，复合材料界面具有较好的吸振能力，使材料的振动阻尼高，减振性好。根据对相同形状和尺寸的梁进行的试验可知，轻金属合金梁需 9 s 才能停止振动，而碳纤维复合材料梁只需 2.5 s 就会停止同样大小的振动。

4. 抗腐蚀性能好

很多复合材料都能耐酸碱腐蚀，如玻璃纤维增强酚醛树脂复合材料，在含氯离子的酸性介质中能长期使用，可用来制造耐强酸、盐酸的化工管道、泵、容器、搅拌器等设备；而用耐碱玻璃纤维或碳纤维构成的复合材料能在强碱介质中使用，在苛刻环境条件下也不会被腐蚀。复合材料耐化学腐蚀的优点使其可以广泛用在沿海或海上的军、民用工程中。

5. 良好的高温性能

聚合物基复合材料可以制成具有较高比热容、熔融热和气化热的材料，以吸收高温烧蚀时的大量热能。碳化硅纤维、氧化铝纤维与陶瓷复合，在空气中能耐 1 200 ~ 1 400 °C 高温，要比所有超高温合金的耐热性高出 100 °C 以上。同时，增强纤维、晶须、颗粒在高温下又都具有很高的强度和模量，并在复合材料中起着主要承载作用，强度在高温下基本不下降，所以金属基复合材料的高温性能可保持到接近金属熔点，并比金属基体的高温性能高许多。如钨丝增强耐热合金，其 1 100 °C、100 h 高温持久强度仍为 207 MPa，而基体合金的高温持久强度只有 48 MPa。图 1.5 为几种复合材料强度随温度变化的规律曲线。

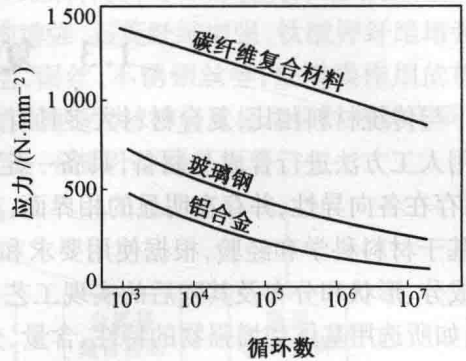


图 1.4 材料的疲劳强度

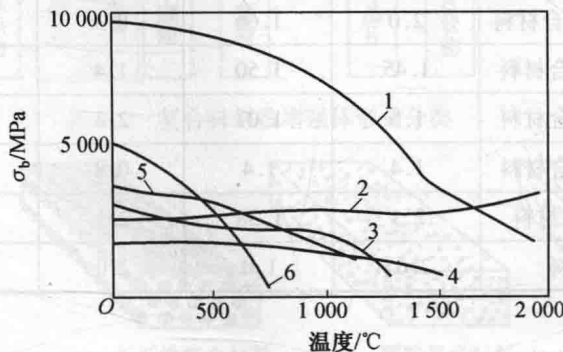


图 1.5 几种纤维复合材料的强度随温度的变化

1—氧化铝晶须；2—碳纤维；3—钨纤维；
4—碳化硅纤维；5—硼纤维；6—钠玻璃纤维

6. 良好的导电和导热性能

金属基复合材料中金属基体占有很高的比例,一般在60%(体积比)以上,因此仍保持金属所具有的良好导热和导电性,可以使局部的高温热源和集中电荷很快扩散消失,减少构件受热后产生的温度梯度。良好的导电性可以防止飞行器构件产生静电聚集的问题,有利于解决热气流冲击和雷击问题;为解决高集成度电子器件的散热问题,也可以在金属基复合材料中添加高导热性的增强物,进一步提高其导热系数。

7. 耐磨性好

复合材料具有良好的耐摩擦性能,例如,金属基体中加入了大量高硬度、化学性能稳定的陶瓷纤维、晶须、增强颗粒,不仅提高了基体的强度和刚度,也提高了复合材料的硬度和耐磨性。复合材料的高耐磨性在汽车、机械工业中有很广的应用前景,可用于汽车发动机、刹车盘、活塞等重要零件,能明显提高零件的性能和寿命。

8. 容易实现制备与成形一体化

材料制备与制件成形有时可一次完成,例如,在纤维增强复合材料中根据构件形状设计模具,再根据铺层设计来敷设增强材料,最后注入液态基体,使其渗入增强材料的间隙中,使基体材料与增强材料组合、固化后直接获得复合材料构件,无须再加工就可使用,可避免多次加工工序。

需要说明的是,对于不同的复合材料仍存在着许多优异的性能,例如,玻璃纤维增强塑料是一种优良的电气绝缘材料;有些复合材料中有大量增强纤维,当材料过载而有少数纤维断裂时,载荷会迅速重新分配到未破坏的纤维上,使整个构件在短期内不至于失去承载能力,有效地保证了过载时的安全性;作为增强物的碳纤维、碳化硅纤维、晶须、硼纤维等均具有很小的热膨胀系数,又具有很高的模量,尤其是石墨纤维只有负的热膨胀系数,可以保证复合材料的热膨胀系数小,具备良好的尺寸稳定性;在水泥中引入高模量、高强度、轻质纤维或晶须增强混凝土,在提高混凝土制品的抗拉强度的同时提高混凝土的耐腐蚀性能;而有些功能性复合材料具备特殊的光学、电学、磁学特性。

1.4 复合材料的应用

复合材料优异的耐腐蚀性、高强度与抗冲击性,使其在航空航天、建筑、防腐、管道、水处理等领域广泛应用。近年来,复合材料的应用领域更加广阔,在汽车、新能源、桥梁建筑等市场大显身手。例如,在航空航天领域,由于复合材料热稳定性好,比强度、比刚度高,可用于制造飞机机翼和前机身、卫星天线及其支撑结构、太阳能电池翼和外壳、大型运载火箭壳体、发动机壳体、航天飞机结构件等。国外F-22战斗机和商用飞机结构上复合材料的用量情况分别如图1.6、图1.7所示。

在汽车工业,由于复合材料具有特殊的振动阻尼特性,可减振和降低噪声、抗疲劳性能好,损伤后易修理,便于整体成形,故可用于制造汽车车身、受力构件、传动轴、发动机架及其内部构件。

据TechNavio(英国技术调查顾问公司)报告指出,2021年全球汽车用复合材料市场预计超过78.18亿美元,年增长率达9%以上。2016年,全球车用复合材料市场的结构和动

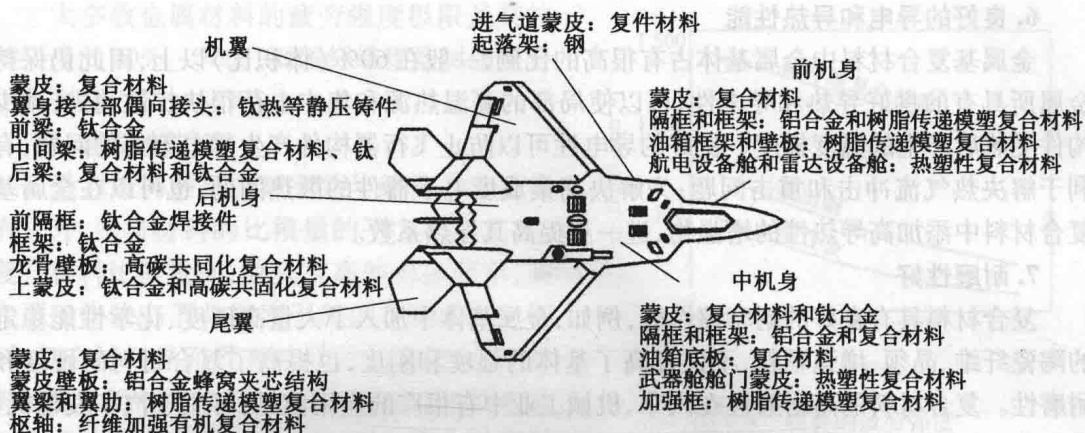


图 1.6 F-22 战机的材料分布图

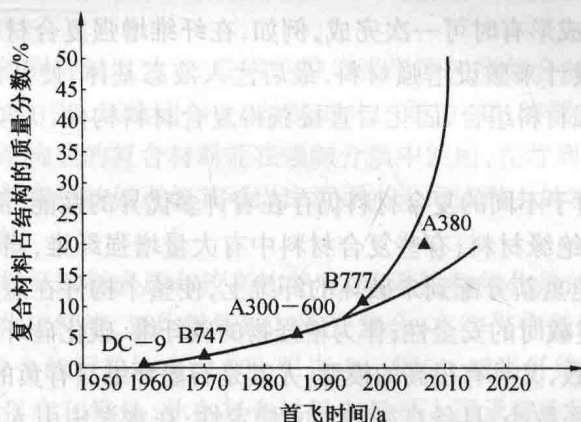


图 1.7 国外商用飞机结构复合材料用量情况

力系统零件(车身面板、底盘和横梁等)占全球汽车复合材料市场的 22.5%。汽车制造商和设备制造商选择使用更轻质高强的复合材料制造车身及其结构零部件。此外,车门、仪表盘、后视镜外壳、保险杠、行李箱盖等外部构件也构成汽车复合材料最大的应用领域,占全球车用复合材料市场的 36.9%。其中,碳纤维复合材料具有最大的市场份额,且增长最快。

此外,在化工、纺织和机械制造领域,有良好耐蚀性的碳纤维与树脂基体复合而成的材料,可用于制造化工设备、纺织机、造纸机、复印机、高速机床、精密仪器等。同时,碳纤维复合材料具有优异的力学性能和不吸收 X 射线特性,可用于制造医用 X 光机和矫形支架等。碳纤维复合材料还具有生物组织相容性和血液相容性,生物环境下稳定性好,也用作生物医学材料。复合材料还应用于制造体育运动器材和用作建筑材料等。有文献报道,在高荷载结构如桥梁上使用复合材料,满足了桥梁自身结构更轻巧的需求,从而实现制造和施工更便捷、使用寿命更长,产生的碳足迹(Carbon Footprint)低,对环境影响也更小。通过共同进行的生命周期分析研究显示,利用复合材料制造的桥梁对环境的影响远低于混凝土桥,仅为钢铁桥梁的 1/3。同时,复合材料因其质量小、刚度好且为环保型产品,将在建筑(如风力发电)和基础设施行业有巨大的发展潜力。

第2章 复合材料的基体和增强体

2.1 基体材料

复合材料是由基体材料、增强材料以及二者之间的界面组成的,其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。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。

在复合材料成型过程中,经过一定物理和化学的复杂变化过程,基体与增强纤维复合成具有特定形状的整体材料。基体通过界面与纤维成为一个整体,以应力的形式向纤维传递载荷,并保护纤维免受外界环境的化学作用和物理损伤。同时基体还像隔膜一样,将纤维彼此隔开,因此即使个别纤维断裂,裂纹也不会迅速从一根纤维扩展到其他纤维。复合材料的横向拉伸性能、压缩性能、剪切性能、耐热性能和耐介质性能等都与基体有着密切的关系。

在复合材料中,要求基体对纤维具有良好的黏结性。一般纤维的表面常含有羰基、羧基和羟基等极性基团,基体应具有与之能够反应或相适应的基团,以便在复合时形成化学键或发生范德华作用,在基体与纤维之间构成一个完整的界面。

对基体的另一个要求是其弹性模量和断裂伸长率应与纤维匹配。虽然纤维是复合材料的主要承载部分,但基体的弹性模量对复合材料的纵向(纤维方向)拉伸和纵向压缩性能影响很大,以致有时用纵向压缩强度作为评价基体性能的指标。断裂伸长率的匹配对于充分发挥纤维抗张性能突出的特点尤为重要,只有当基体的断裂伸长率大于纤维时,才有可能使断裂发生在纤维或基体与纤维的界面上,使复合材料显示出较强的承载能力和良好的韧性。

正是由于基体与纤维的协同作用,才使得纤维复合材料具有良好的强度、刚度和韧性。纤维复合材料中的基体主要有聚合物基体、金属基体、陶瓷材料、无机胶凝材料等。

2.1.1 聚合物基体

1. 聚合物基体的种类

聚合物又称为高分子化合物,一般是指相对分子质量在 10^4 以上,主要以共价键结合的一类化合物。作为复合材料基体的聚合物种类很多。

聚合物基体在成型过程中经过复杂的物理、化学变化过程,与增强材料(纤维)复合成为一定形状,一般根据热物性将其分为热固性树脂和热塑性树脂。热固性树脂为某些低分子的合成树脂,在加热、固化剂或紫外光等作用下,发生交联反应,并经过凝胶化阶段和固化阶段形成不溶、不熔的固体,一般是网状体型结构,受热后不再软化。例如,不饱和聚酯、环氧树脂、聚酰亚胺、聚双马来酰亚胺等。热塑性树脂指具有线性或支链型结构的一类有

机高分子化合物,可以反复受热软化(或熔化)冷却后变硬。例如,聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺、聚苯硫醚、聚醚醚酮、聚醚酮酮等。

不饱和聚酯树脂(UP)是制造玻璃纤维复合材料的一种重要树脂,在国外不饱和聚酯树脂占玻璃纤维复合材料用树脂总量的80%以上。不饱和聚酯树脂有以下特点:工艺性良好,它能在室温下固化,常压下成型,工艺装置简单,这也是它与环氧、酚醛树脂相比最突出的优点。固化后的树脂综合性能良好,但力学性能不如酚醛树脂或环氧树脂。它的价格比环氧树脂低,比酚醛树脂略贵一些。不饱和聚酯树脂的缺点是固化时体积收缩率大、耐热性差等,因此很少用作碳纤维复合材料的基体材料,主要用于一般民用工业和生活用品中。

环氧树脂(EP)的合成起始于20世纪30年代,40年代开始工业化生产。由于环氧树脂具有一系列的宝贵性能,所以发展很快,特别是自60年代以来,广泛用于碳纤维复合材料及其他纤维复合材料。

酚醛(PF)是最早实现工业化生产的一种树脂,它的特点是在加热条件下即能固化,无须添加固化剂,酸、碱对固化反应起促进作用,树脂固化过程中有小分子析出,故树脂固化需在高压下进行,固化时体积收缩率大,树脂对纤维的黏附性不够好,已固化的树脂有良好的压缩性能,良好的耐水、耐化学介质和耐烧蚀性能,但断裂延伸率低、脆性大。所以酚醛树脂大量用于粉状压塑料、短纤维增强塑料,少量应用于玻璃纤维复合材料、耐烧蚀材料等,在碳纤维和有机纤维复合材料中很少使用。

除上述几类热固性树脂外,近年来研究和开发了用热塑性聚合物做碳纤维复合材料的基体材料,其中耐高温聚酰亚胺有着重要意义。其他热塑性聚合物除了用于玻璃纤维复合材料外,也开始用于碳纤维复合材料,这对于扩大碳纤维复合材料的应用无疑是一个很大的推动。

2. 聚合物基体的组分

聚合物是聚合物基复合树脂的主要组分,聚合物基体的组分、组分的作用及组分间的关系都很复杂。一般来说,基体很少是单一的聚合物,往往除了主要组分聚合物以外,还包含其他辅助材料。在基体材料中,其他的组分还有固化剂、增韧剂、稀释剂、催化剂等,这些辅助材料是复合材料基体不可缺少的组分。由于这些组分的加入,使复合材料具有各种各样的使用性能,改进了工艺性,降低了成本,扩大了应用范围。在复合材料发展过程中,辅助材料的研究起着重要的作用,可以说没有辅助材料的配合就没有复合材料工业的发展。

3. 聚合物基体的作用

复合材料中的基体有三种主要作用:①把纤维粘在一起;②分配纤维间的载荷;③使纤维不受环境影响。

制造基体的理想材料,其原始状态应该是低黏度的液体,并能迅速变成坚固耐久的固体,足以把增强纤维黏住。尽管纤维增强材料的作用是承受复合材料的载荷,但是基体的力学性能会明显地影响纤维的工作方式和效率。例如,在没有基体的纤维束中,大部分载荷由最直的纤维承受,基体使应力较均匀地分配给所有纤维,这是由于基体能使所有纤维经受同样的应变。应力通过剪切过程传送,要求纤维和基体之间有高的胶黏强度,同时要求基体本身也具有高的剪切强度和模量;而纤维对基体的反作用又会对整体复合材料性能产生影响。

当载荷主要由纤维承受时,复合材料总的延伸率受到纤维断裂延伸率的限制,通常为1%~1.5%。与未增强体系相比,先进复合材料树脂体系趋于在低破坏应变和高模量脆性方式下工作。

基体以及基体/纤维的相互作用能明显地影响裂纹在复合材料中的扩展。若基体的剪切强度和模量以及纤维/基体的胶黏强度过高,则裂纹可以穿过纤维和基体扩展而不转向,则这种复合材料表现为脆性材料,并且其破坏的试件将呈现出整齐的断面。若胶黏强度过低,则其纤维表现得像纤维束,并且这种复合材料将很弱。对于中等的胶黏强度,横跨树脂或纤维扩展的裂纹会在另一面转向,并且沿着纤维方向扩展,这就导致吸收相当多的能量,以这种形式破坏的复合材料是韧性材料。

2.1.2 金属基体

以金属为基体的复合材料具有优异的耐热、导热、导电以及力学性能,其比模量可以与聚合物基复合材料相媲美,而且也不存在聚合物基复合材料的老化、变质、耐热性不够高、传热性差、尺寸不够稳定等缺点,因此可应用于航空航天及国防工业等高新技术领域。

常用的金属基体可分为铝基、镁基、钛基、铜基、高温合金基(镍基、钛基、铁基等)、金属间化合物(Nb_3Al 、 NiAl 、 Ti_3Al 等)基以及难熔金属(Ta 、 Nb 、 W 等)基等。用于航空航天、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模量,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、高比模量的轻质结构件。在发动机,特别是燃气轮机中所需要的是热结构材料,要求复合材料零件在高温下连续安全工作。工作温度在650~1200℃,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、镁基复合材料的工作温度为450℃左右,钛合金基体复合材料的工作温度为650℃,而镍、钴基复合材料的工作温度为1200℃。金属间化合物也可作为热结构复合材料的基体。

结构用金属基复合材料的基体,大致可分为轻金属基体和耐热合金基体两大类。

1. 450℃以下的轻金属基体

目前最成熟应用最广泛的金属基复合材料是铝基和镁基复合材料,用于航天飞机、人造卫星、空间站、汽车发动机零件、刹车盘等,并已形成工业规模生产。对于不同类型的复合材料应选用合适的铝、镁合金基体。连续纤维增强金属基复合材料一般选用纯铝或合金元素少的单相铝合金,而颗粒、晶须增强金属基复合材料则选择具有高强度的铝合金。各种牌号铝、镁合金的成分和性能见表2.1。

2. 工作温度为450~700℃的复合材料金属基体

钛合金具有密度小、耐腐蚀、抗氧化、强度高等特点,是一种可在450~700℃温度下使用的合金,在航空发动机等零件上使用。用高性能碳化硅纤维、碳化钛颗粒、硼化钛颗粒增强钛合金,可以获得更高的高温性能。美国已成功试制成碳化硅纤维增强钛基复合材料,用它制成的叶片和传动轴等零件可用于高性能航空发动机。

现已用于钛基复合材料的钛合金的成分和性能见表2.2。