

复合材料及其应用技术

汤佩钊

编著

复合材料及其应用技术

汤佩钊 编著

71.228

社

重庆大学出版社

71.228
382

复合材料及其应用技术

汤佩钊 编著

重庆大学出版社

前 言

现代科学技术的发展,特别是航空航天和核能利用等高新技术的迅猛发展,促进了复合材料的飞速发展。世界各国对复合材料的研究十分重视,投入相当大的力量进行研究和开发。我国在复合材料的工艺研究和基础研究方面亦取得了很大进展。

为工科院校学生编写一本较系统、全面地介绍复合材料的教材,将有利于复合材料的研究和开发;有利于复合材料的推广应用。

本书不仅较系统地介绍了复合材料的复合理论、成型方法、加工技术和工艺;而且对树脂基、金属基和陶瓷基复合材料都作了介绍;还介绍了性能优异、应用广泛的碳纤维增强复合材料的应用实例。是一本通用性较强的,适合于工科院校多种专业的本、专科学生和研究生选用的教材。也适合于从事材料研究、设计和生产的工程技术人员参考。

由于水平有限,加之时间仓促,不足之处敬请广大读者批评指正。

编 者

1997年2月

目 录

第一章 绪论	(1)
§ 1.1 复合材料发展简史	(1)
§ 1.2 复合材料的技术体系	(2)
§ 1.3 复合材料的定义、命名和分类	(3)
§ 1.4 复合材料的性能特点	(7)
第二章 复合理论	(10)
§ 2.1 增强原理	(10)
§ 2.2 增强系数 F	(11)
§ 2.3 复合法则	(12)
§ 2.4 复合材料的湿热效应	(32)
§ 2.5 基体与增强体的相容性、润湿性	(38)
第三章 复合材料的界面	(42)
§ 3.1 复合材料界面的结合形式	(42)
§ 3.2 复合材料界面的力学特性	(45)
第四章 复合材料增强体	(57)
§ 4.1 纤维增强体	(57)
§ 4.2 颗粒增强体	(74)
§ 4.3 其它增强体	(75)
第五章 复合材料基体	(76)
§ 5.1 树脂基体	(76)
§ 5.2 陶瓷基体	(90)
§ 5.3 金属基体	(92)
第六章 复合材料成型方法与工艺	(93)
§ 6.1 树脂基复合材料成型方法与工艺	(93)
§ 6.2 金属基复合材料成型方法与工艺	(109)
§ 6.3 陶瓷基复合材料成型方法及工艺	(120)
第七章 复合材料的二次加工技术	(128)
§ 7.1 压力加工方法及工艺	(128)
§ 7.2 机械加工技术及工艺	(130)
§ 7.3 连接	(134)
第八章 碳纤维增强复合材料	(141)
§ 8.1 碳纤维增强塑料复合材料	(141)
§ 8.2 碳纤维增强铝基复合材料	(150)
§ 8.3 碳纤维增强陶瓷、玻璃和水泥复合材料	(150)
§ 8.4 碳纤维碳复合材料	(153)
§ 8.5 碳纤维纸	(156)
§ 8.6 碳纤维复合材料的应用	(157)

第一章 绪 论

§ 1.1 复合材料发展简史

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,现有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 7 倍左右的高强度钢,由于比重大,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相近,相互替代意义不大。

当三大合成材料在本世纪相继问世以后,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 2/3 以上。但是,塑料强度低、耐热性差。本世纪 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比重小,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的复合材料,并效仿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合泥筑墙;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。现代复合材料的制造成功则要从 1942 年,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的时代,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得到发展的时期,1960 年到 1965 年英国研制出碳纤维,1971 年美国杜邦公司开发出 Kevlar—49,1975 年先进复合材料“碳纤维增强环氧树脂复合材料及开芙拉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 复合材料的技术体系

随着材料科学技术的进步,复合材料有了飞速的发展,除了纤维增强型外,粒子弥散型、金属陶瓷型、金属间化合物等新材料不断涌现出来,使得复合材料已发展成为一个庞大的技术体系。这个体系包括了对复合材料的力学理论、分析计算、材料与结构的理论、设计、制造工艺、试验、管理以及工程中的应用等。图 1-1 中综合了有关复合材料技术体系的概貌。图 1-2 给出了纤维增强复合材料的结构设计流程概要。

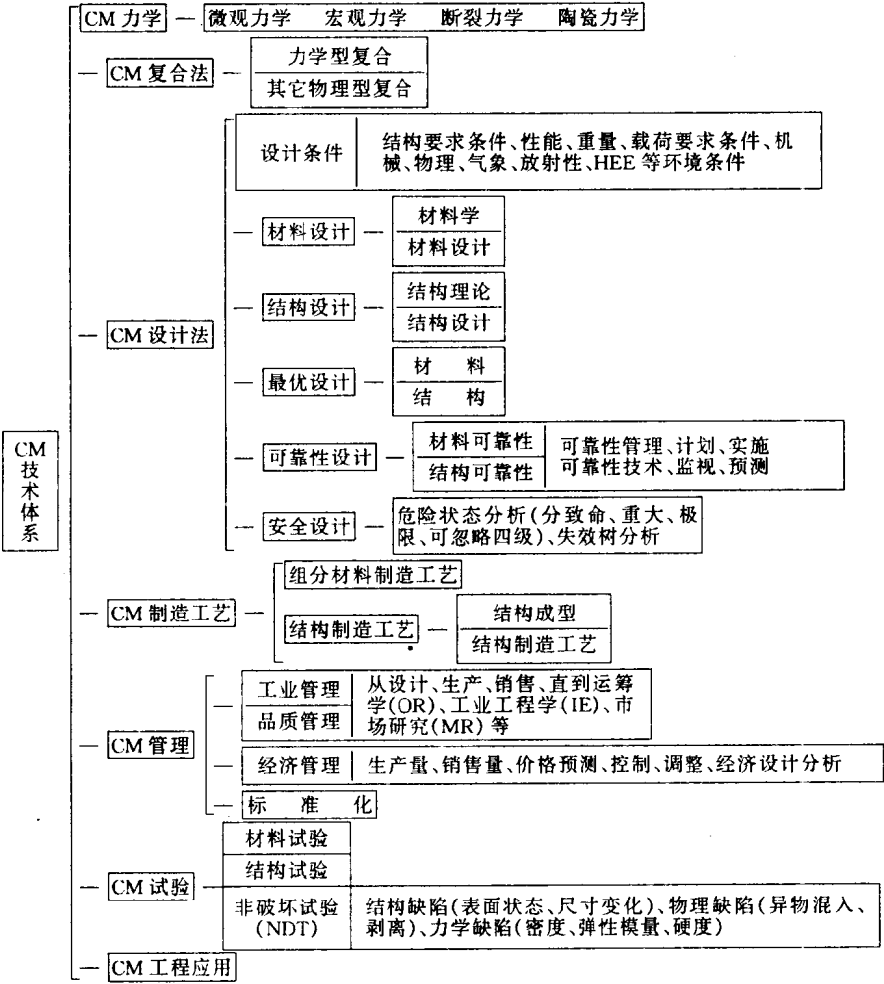


图 1-1 复合材料技术体系概貌

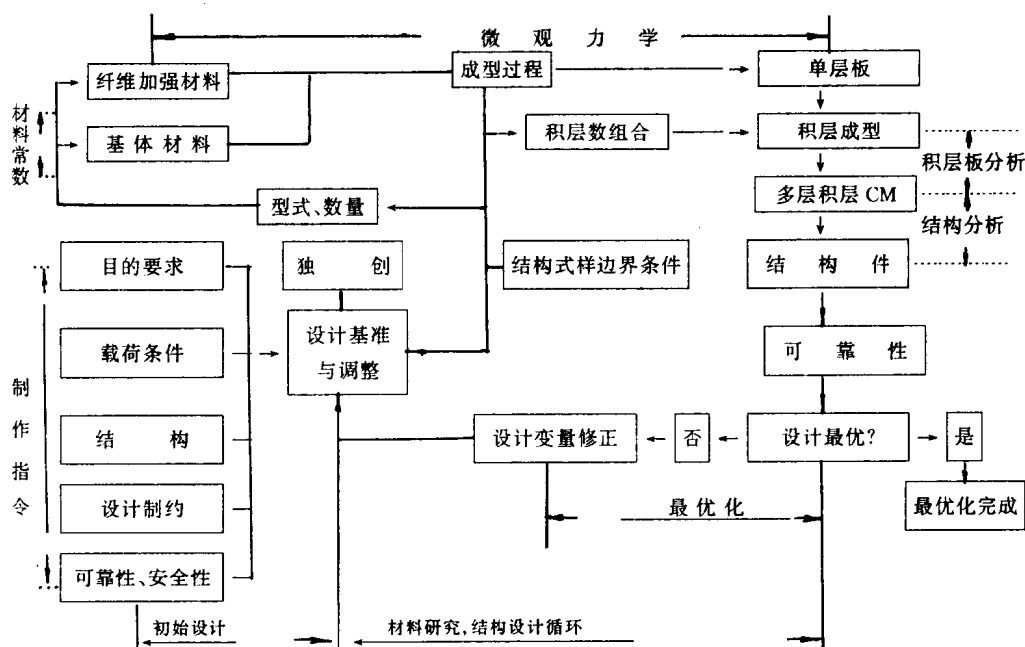


图 1-2 复合材料结构设计流程概要

§ 1.3 复合材料的定义、命名和分类

1.3.1 复合材料的定义

复合材料(Composite materials; Composite)由有机高分子、无机非金属或金属等几类不同材料通过复合工艺组合而成的新型材料。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方面:其一是复合材料不仅保留了原组成材料的特色,而且通过各组分性能的互相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能联结增强体成为整体又起传递力作用的基体组元构成。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。

1.3.2 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,而玻璃纤维/环氧则可表示为 GF/Epoxy,或 G/E_p(G-E_p)。

1.3.3 复合材料的分类

1.3.3.1 按基体材料类型分类

按基体材料类型可以分为有机材料基、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。

1.3.3.2 按增强体类型分类

按增强体的几何形状可以分为颗粒增强型、纤维增强型和板状复合材料三大类;按颗粒尺寸的大小又可分为弥散增强型和颗粒增强型两类;按增强纤维的长度可以分为连续纤维增强型和非连续纤维增强型两大类;而按非连续纤维的长短又有短纤维增强型和晶须增强型之分;按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;按纤维的种类可以分为玻璃纤维增强、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、钼丝、不锈钢丝等;按层压板增强材料的不同可以分为纸纤维层压板、布纤维层压板、木质纤维层压板、石棉纤维层压板等。

1.3.3.3 按用途分类

复合材料按用途可以分为结构复合材料与功能复合材料两大类。结构复合材料指以承受载荷为主要目的,作为承力结构使用的复合材料。功能复合材料指具有除力学性能以外其它物理性能的复合材料,即具有各种电学性能、磁学性能、光学性能、热学性能、声学性能、摩擦性能、阻尼性能以及化学分离性能等的复合材料。

1.3.3.4 按材料性能的高低分类

按复合材料性能的高低可以分为常用复合材料与先进复合材料两大类。常用复合材料如玻璃钢就是用玻璃纤维等性能较低的增强体与普通的树脂构成,由于其价格低廉得以大量发展和应用;先进复合材料指用高性能增强体如碳纤维、芳纶等与高性能耐热树脂构成的复合材料,后来又把金属基、陶瓷基和碳基以及功能复合材料包括在内。

复合材料的各种分类方法参见图 1-3;图 1-4 和图 1-5。

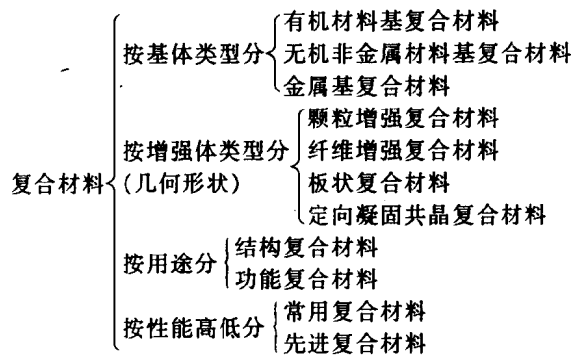


图 1-3 复合材料的分类方法

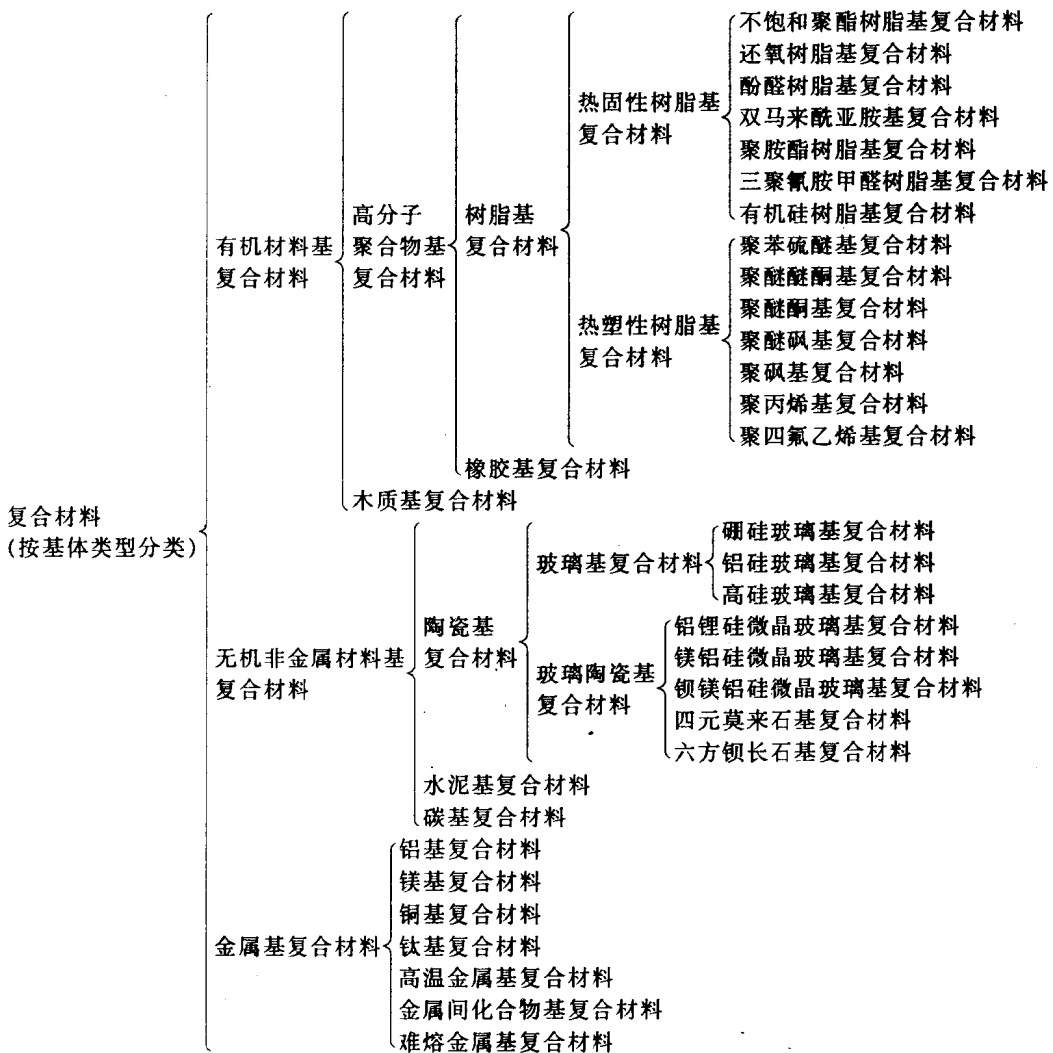


图 1-4 复合材料按基体类型分类

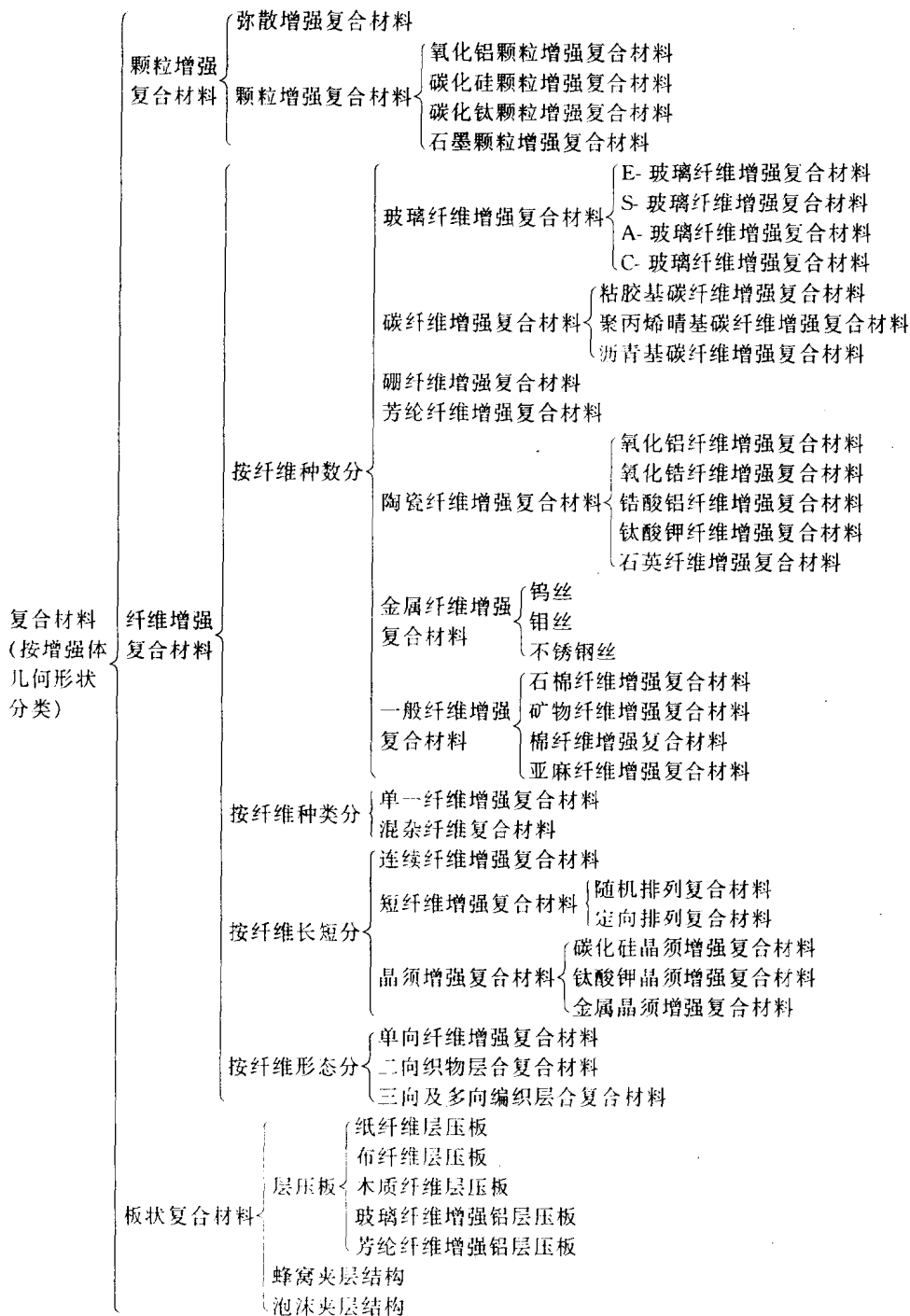


图 1-5 复合材料按增强体类型分类

§ 1.4 复合材料的性能特点

1.4.1 比强度与比模量高

复合材料的突出优点是比强度和比模量(即强度、模量与密度之比)高。比强度和比模量是度量材料承载能力的一个指标,比强度愈高,同一零件的自重愈小;比模量愈高,零件的刚性愈大。图 1-6 示出了各种工程材料的比强度与比模量。表 1-1 列出了若干纤维增强环氧树脂复合材料和两种常用结构材料的性能。由图 1-6 和表 1-1 可见,复合材料的密度约为钢的 1/5,为铝的 1/2 强;其比强度($E \cdot G-E_p$ 除外)和比模量都比钢和铝合金高出许多。这是现有其它任何材料所不能比拟的。

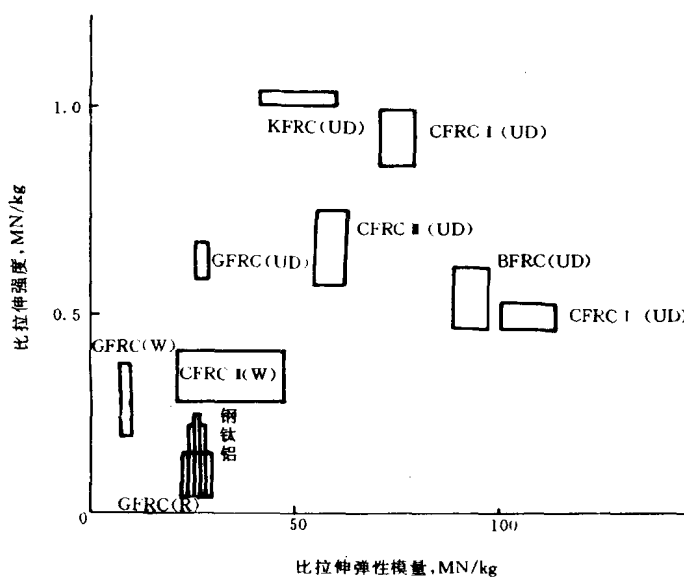


图 1-6 各种材料的比强度与比模量
(UD)——单向;(W)——织物;(R)——乱纤维;
I——高模量纤维;II——高强度纤维;III——普通纤维

1.4.2 耐腐蚀性好

很多种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、酯和某些溶剂的化工管道、泵、阀、容器、搅拌器等设备。如用耐碱玻璃纤维或碳纤维与塑料复合,还能在强碱介质中使用。

表 1-1 几种材料的性能比较

材 料	纤维体积 含量 V_F %	拉伸弹性模 量 E	拉伸强度 σ_m	密度 ρ Mg/m^3	比模量 E/ρ	比强度 σ_m/ρ
		GPa			MN/kg	
E · G-E _P	57	21.5	0.57	1.97	10.9	0.29
K-E _P	60	40	0.65	1.40	29	0.46
C-E _P	58	83	0.38	1.54	54	0.25
B-E _P	60	106	0.38	2.00	53	0.19
低碳钢		210	0.45 ~ 0.83	7.8	27	0.058 ~ 0.11
铝合金 (2640-T4)		73	0.41	2.7	27	0.15

注:①E · G 为 E 玻璃纤维。

E_P 为环氧树脂。

1.4.3 抗疲劳性能好

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。金属材料的疲劳破坏是由里向外突然发展的,事前没有任何预兆;而纤维复合材料中纤维与基体的界面能阻止裂纹扩展,因此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,破坏前有明显的预兆。大多数金属材料的疲劳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%、见图 1-7。此外,纤维复合材料的抗声振疲劳也是很好的。

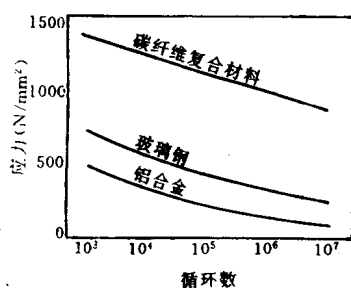


图 1-7 三种材料的疲劳强度



图 1-8 两种材料的振动衰减特性

1.4.4 减振性能好

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。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,复合材料中纤维与基体界面具有吸振能力,因此其振动阻尼很高。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 秒钟才能停止的振动,碳纤维复合材料只需 2.5 秒钟就静止了。图 1-8 是很好的说明。

1.4.5 减摩、耐磨、自润滑性好

在热塑性塑料中掺入少量短切碳纤维可大大提高它的耐磨性,其增加的倍数为聚氯乙烯

本身的 3.8 倍;聚四氟乙烯本身的 3 倍;聚丙烯本身的 2.5 倍;聚酰胺本身的 1.2 倍;聚酯本身的 2 倍。碳纤维增强塑料还可降低塑料的摩擦系数,提高它的 pV 值。以钢作对磨件时,碳纤维增强的磨损比玻纤增强的约小 10 倍。碳纤维增强塑料具有良好的自润滑性能,因此可以用于制造无油润滑活塞环,轴承和齿轮。如用石棉之类的材料与塑料复合,则与上述情况相反,可得到摩擦系数大、制动效果好的摩擦材料。

1.4.6 绝缘、导电和导热性

玻璃纤维增强塑料是一种优良的电气绝缘材料,用于制造仪表、电机与电器中的绝缘零部件,这种材料还不受电磁作用,不反射无线电波,微波透过性良好,还具有耐烧蚀性、耐辐照性,可用于制造飞机、导弹和地面雷达罩。金属基复合材料具有良好的导电和导热性能,可以使局部的高温热源和集中电荷很快扩散消失,有利于解决热气流冲击和雷击问题。

1.4.7 耐热性好

碳纤维增强树脂复合材料的耐热性比树脂基体有明显提高,而金属基复合材料在耐热性方面更显示出其优越性,而碳化硅纤维、氧化铝纤维与陶瓷复合,在空气中能耐 $1200^{\circ}\text{C} \sim 1400^{\circ}\text{C}$ 高温,要比所有超高温合金的耐热性高出 100°C 以上。用于柴油发动机、可取消原来的散热器、水泵等冷却系统,减轻重量约 100kg。用于汽车发动机,使用温度可高达 1370°C 。

1.4.8 破损安全性好

纤维复合材料中有大量独立的纤维,当构件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,使整个构件不致于在极短时间内有整体破坏的危险。

1.4.9 成型工艺性好

复合材料构件制造工艺简单,适合整体成型。在制造复合材料的同时,也就获得了制件,从而减少了零部件、紧固件和接头的数目,并可节省原材料和工时。

第二章 复合理论

§ 2.1 增强原理

为了提高力学性能而研制的复合材料,有三种类型:(1)弥散增强型;(2)粒子增强型;(3)纤维增强型。(1)、(2)两种类型的增强原理几乎是相同的,而(3)型属于另外一种。下面介绍它们的增强原理及其彼此之间的差异。

2.1.1 弥散增强原理

弥散增强复合材料是由弥散微粒与基体复合而成。其增强机理与析出强化机理相似,可用Orowan机理,即位错绕过质量的理论来解释。见图2-1。此时,载荷主要由基体承担,弥散微粒阻碍基体的位错运动。微粒阻碍基体位错运动的能力愈大,增强的效果愈大。在剪切应力 τ_i 的作用下,位错的曲率半径 R 为

$$R = G_m b / 2\tau_i \quad (2-1)$$

式中: G_m 是基体的剪切模量, b 是柏氏矢量。

若微粒之间的距离为 D_f ,当剪切应力 τ_i 大到使位错的曲率半径 $R = D_f/2$ 时,基体发生位错运动,复合材料产生塑性变形,此时剪切应力 τ_i 即为复合材料的屈服强度

$$\tau_c = G_m b / D_f \quad (2-2)$$

假设基体的理论断裂应力为 $G_m/30$,基体屈服强度为 $G_m/100$,它们分别为发生位错运动所需剪应力的上、下限。代入式(2-2)中得出微粒间距 D_p 的上、下限分别为 $0.3\mu\text{m}$ 和 $0.01\mu\text{m}$ 。当微粒间距在 $0.01\mu\text{m} \sim 0.3\mu\text{m}$ 之间时,微粒具有增强作用。

若微粒直径为 d_p ,体积分数为 V_p ,微粒弥散且均匀分布,根据体视金相学,有如下关系

$$D_p = \left(\frac{2}{3} d_p^2 / V_p \right)^{1/2} (1 - V_p) \quad (2-3)$$

代入(2-2)式中得

$$\tau_c = G_m b / \left[\left(\frac{2}{3} d_p^2 / V_p \right)^{1/2} (1 - V_p) \right] \quad (2-4)$$

显然,微粒尺寸愈小,体积分数愈高,强化效果愈好。一般 $V_p = 0.01 \sim 0.15$, $d_p = 0.001\mu\text{m} \sim 0.1\mu\text{m}$ 。

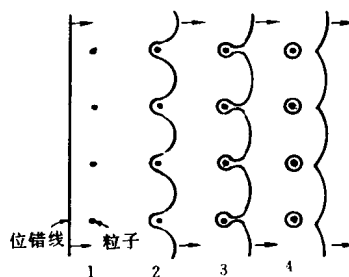


图 2-1 奥罗万机理

2.1.2 颗粒增强原理

颗粒增强复合材料是由尺寸较大($> 1\mu\text{m}$)的坚硬颗粒与基体复合而成。其增强原理与弥散增强有区别,在颗粒增强复合材料中,虽然载荷主要由基体承担,但颗粒也承受载荷并约束基体的变形,颗粒阻止基体位错运动的能力愈大,增强效果愈好。

在外载荷的作用下,基体内位错的滑移在基体-颗粒界面上受到阻滞,并在颗粒上产生应力集中,其值为

$$\sigma_i = n\sigma \quad (2-5)$$

根据位错理论,应力集中因子为

$$n = \sigma D_p / G_m b \quad (2-6)$$

将(2-6)式代入(2-5)式,得出

$$\sigma_i = \sigma^2 D_p / G_m b \quad (2-7)$$

如果 $\sigma_i = \sigma_p$ 时,颗粒开始破坏,产生裂纹,引起复合材料变形,并令 $\sigma_p = G_p / c$,则有

$$\sigma_i = \sigma_p = \frac{G_p}{c} = \sigma^2 D_p / G_m b \quad (2-8)$$

式中 σ_p 为颗粒强度, c 为常数。

由此得出颗粒增强复合材料的屈服强度为

$$\sigma_y = \sqrt{G_m G_p b / D_p c} \quad (2-9)$$

将(2-3)式代入(2-9)式,得出

$$\sigma_y = \sqrt{\frac{\sqrt{3} G_m G_p b V_p^{1/2}}{\sqrt{2} d (1 - V_p) c}} \quad (2-10)$$

显然,颗粒尺寸愈小,体积分数愈高,颗粒对复合材料的增强效果愈好。一般在颗粒增强复合材料中,颗粒直径为 $1 \sim 50\mu\text{m}$,颗粒间距为 $1 \sim 25\mu\text{m}$,颗粒的体积分数为 $0.05 \sim 0.5$ 。

2.1.3 纤维增强原理

纤维增强复合材料是由连续的或不连续的纤维与基体复合而成。其增强机理是高强度、高模量的纤维承受载荷,基体只是作为传递和分散载荷的媒介。这类复合材料的强度除与纤维和基体性能、纤维体积分数有关外,还与纤维与基体界面的结合强度,基体剪切强度和纤维排列、分布和断裂形式有关。

§ 2.2 增强系数 F

所谓增强系数 F ,是指复合材料屈服强度与基体屈服强度之比,即 $F = \sigma_c / \sigma_m$ 。用 F 的大小可以表示增强效果。

根据式(2-4),可得出弥散增强复合材料的增强系数 F , 为

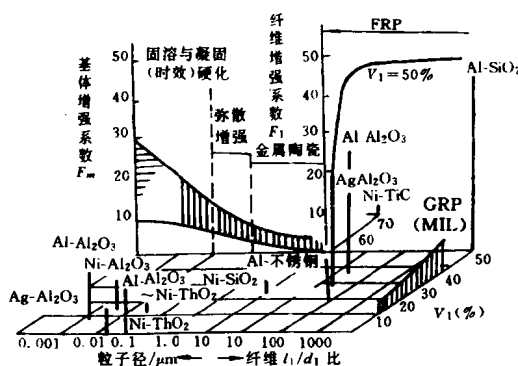
$$F_s = \tau_x / \tau_m = \frac{G_m b (3 V_p)^{1/2}}{\sqrt{2} d_p (1 - V_p) \tau_m} \quad (2-11)$$

$$F_s = \frac{100b(3V_p)^{1/2}}{\sqrt{2}d_p(1 - V_p)} \quad (2-12)$$
$$F_p = \sigma_{cy}/\sigma_m = \sqrt{\frac{\sqrt{3}G_m G_p b V_p^{1/2}}{\sqrt{2}d_p(1 - V_p)_c}}/\sigma_m \quad (2-13)$$
$$F_b = 100 \sqrt{G_b (3V_b)^{1/2} / [\sqrt{2} d_p (1 - V_b) G_{mc}]} \quad (2-14)$$

根据(2-12)式,可得到纤维增强复合材料的增强系数为

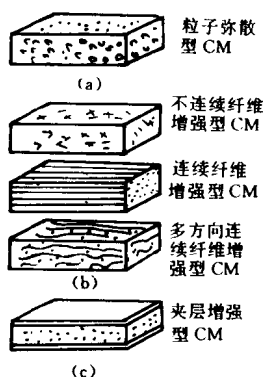
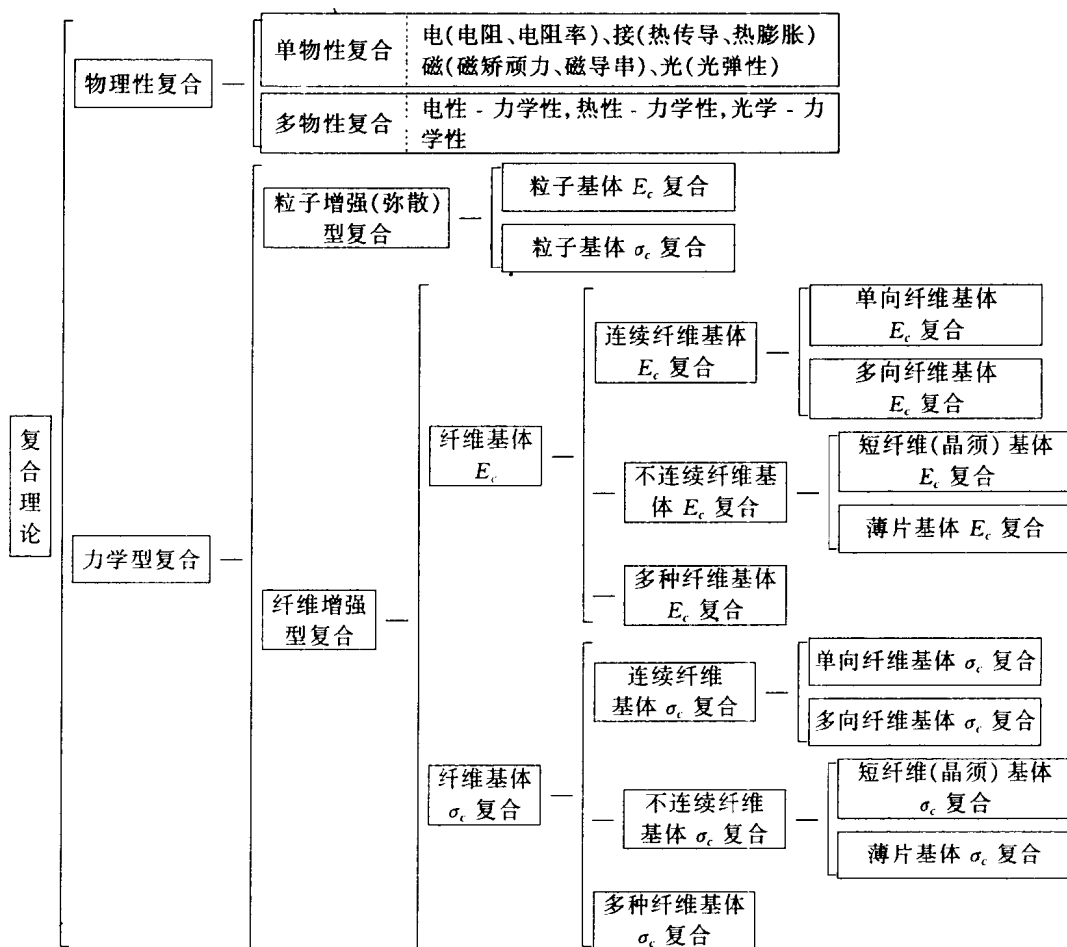
$$F_f = \sigma_c / \sigma_m = K[\sigma_f / \sigma_m V_f + (1 - V_f)] \quad (2-15)$$

$L_f/d_f > 10$ 之后, 对于 F 值的影响就很小了。同时也可以看出, 纤维增强复合材料比粒子增强复合材料的 F 值要高, 可达 $30 \sim 50$ 。

图 2-2 各种材料的 F 值

§ 2.3 复合法则

• 12 •



2-4 基本结构单元模型

2.3.1 混合定律

设 y_c 为复合材料的物性值, 而 $x_1, x_2, x_3, \dots$ 变量为组成复合材料各组分的物性质, 当它们是 y_c 的函数时, 则可以表示为

$$y_c = f(x_1, x_2, x_3, \dots) \quad (2-16)$$

若 $v_1, v_2, v_3, \dots$ 为各组分的体积与复合材料总体积的体积率时, 则以下的线性组合关系:

$$y_c = v_1 x_1 + v_2 x_2 + v_3 x_3 + \dots \quad (2-17)$$

如下的一般形式的混合定律:

若复合材料的粒子或纤维与基体的连接界面是完善的, 则有

$$Y_c^n = v_a x_a^n + v_b x_b^n + \dots + v_i x_i^n \quad (2-18)$$

式中: $n = 1$ 时, 基体, 纤维(粒子) 为并联模型; $n = -1$ 时, 基体, 纤维(粒子) 为串联模型。