



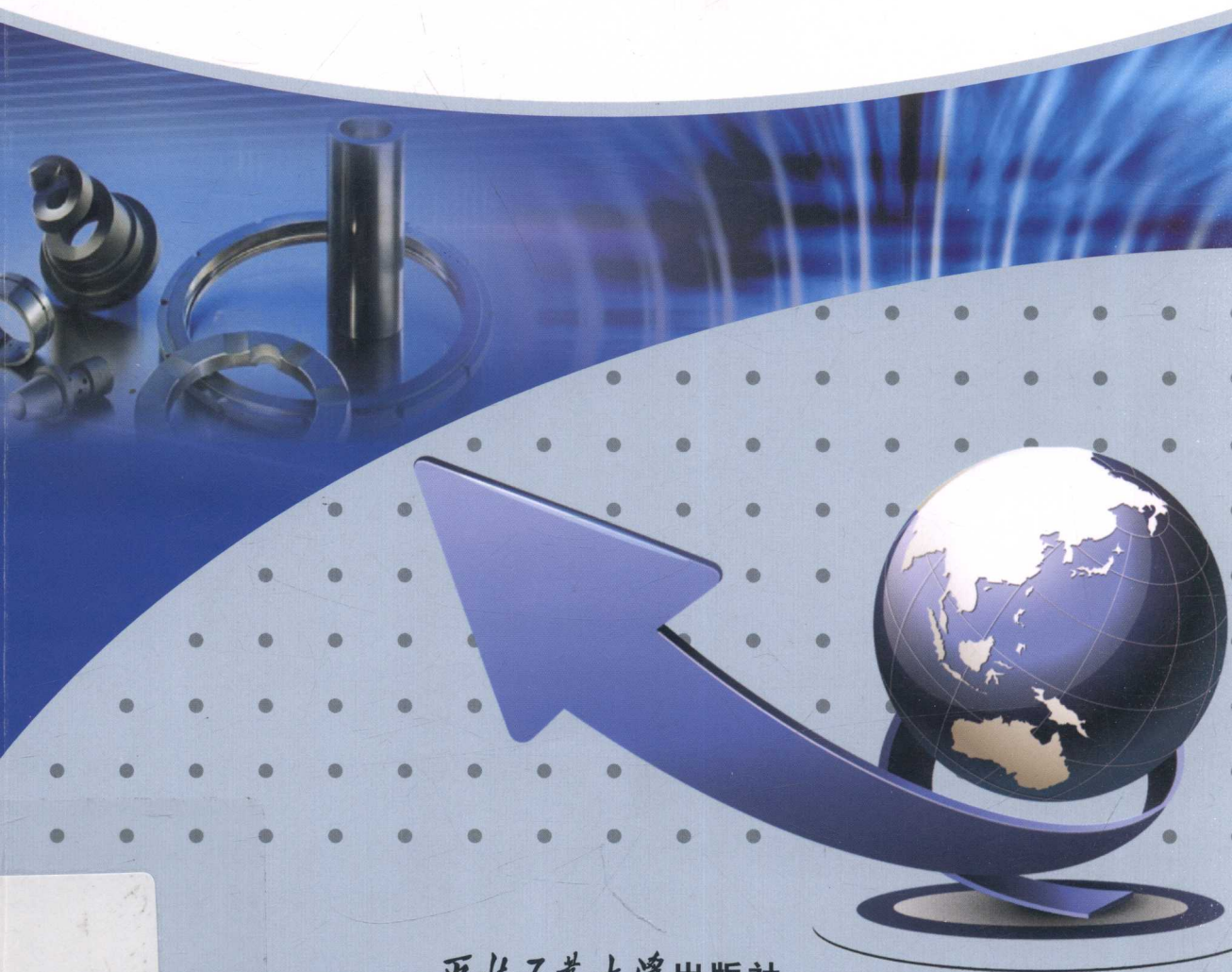
陕西出版资金精品项目·先进复合材料研究丛书



高等学校“十三五”规划教材·材料科学与工程

复合材料原理

成来飞 殷小玮 张立同◎主编



西北工业大学出版社



陕西出版资金精品项目·先进复合材料研究丛书



高等学校“十三五”规划教材·材料科学与工程

FUHE CAILIAO YUANLI

复合材料原理

成来飞 殷小玮 张立同 主编

西北工业大学出版社

【内容简介】 本书以聚合物基、金属基和陶瓷基复合材料共性原理为主线,对比讨论共性原理应用于各类复合材料的不同要求,并融入作者已经获得验证的研究成果,便于读者掌握不同复合材料的设计、制备和选用基本原则,具有专业性、实用性和先进性。

本书为复合材料专业研究生教材,也可作为相关研究人员和工程技术人员的参考书。作为教材授课时数为40学时左右,先修课程有复合材料学、物理化学、无机固体化学、材料表面与界面以及复合材料结构与性能等。

图书在版编目(CIP)数据

复合材料原理/成来飞,殷小玮,张立同主编. —西安:西北工业大学出版社,2016.7
ISBN 978-7-5612-4978-9

I. ①复… II. ①成… ②殷… ③张… III. ①复合材料 IV. ①TB33

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第181949号

出版发行:西北工业大学出版社

通信地址:西安市友谊西路127号 邮编:710072

电 话:(029)88493844 88491757

网 址:www.nwpup.com

印 刷 者:陕西宝石兰印务有限责任公司

开 本:787 mm×1 092 mm 1/16

印 张:12.875

字 数:310千字

版 次:2016年7月第1版 2016年7月第1次印刷

定 价:30.00元

前 言

1839年,美国人 Charles Goodyear 发明了橡胶硫化法,开启了现代复合材料发展的序幕。自 20 世纪 40 年代诞生第一代复合材料(玻璃纤维增强树脂基复合材料)以来,相继出现了第二代和第三代复合材料,主要用于航空航天领域。最早开始研究的树脂基复合材料具有较高的比强度和比刚度,可设计性强,抗疲劳断裂性能好,耐腐蚀,结构尺寸稳定性好,并具有可大尺寸成型的显著优点,在航空、武器装备、汽车、海洋工业等领域获得日益广泛的应用。随着碳纤维和陶瓷纤维的发展,20 世纪 70 年代末期出现金属基复合材料,它克服了树脂基复合材料耐热性差、导热性低等缺点,广泛应用于航空航天等高新技术领域。20 世纪 80 年代,陶瓷基复合材料因其耐高温、低密度、高比强度和高比模量等优点而受到广泛重视,目前已经在航空航天发动机、航天热防护系统等领域得到应用。

复合材料的发展具有三个显著特征:一是复合材料体系和种类越来越多,二是复合材料服役环境越来越复杂、苛刻,三是复合材料的制备工艺越来越多样化。这对复合材料提出了精细设计、有效选用和合理制备的要求,需要复合材料原理方面知识的支撑。复合材料原理包括共性原理和特性原理两个层面:前者是指复合材料共同遵守的基本原理,如混合法则要求高体积分数、复合效应要求界面控制等;后者是指共性原理应用于不同复合材料体系应该遵循的不同要求,如不同复合材料对界面结合强度的要求不同、不同复合材料对加工损伤的要求不同等。现有的有关复合材料原理的书籍对共性原理已经有了比较系统的总结,也关注了一些特性问题。随着各类复合材料的快速发展,各种特性问题不断出现,提炼特性原理已是水到渠成。

目前,国内外涉及复合材料专业的高等院校和科研院所很多。其中,西北工业大学复合材料专业涵盖了聚合物基复合材料、金属基复合材料、陶瓷基复合材料和碳基复合材料等各类复合材料体系,具有复合材料设计、制备与应用相结合的科研教学队伍,这为编写一本兼具共性和特性的复合材料原理书籍提供了有利条件。本书框架是笔者所在的团队在长期从事教学与科研实践的积累中逐渐形成的,以复合材料共性原理为主线,对比讨论共性原理应用于各类复合材料的不同要求,便于读者掌握不同复合材料的设计、制备和选用的基本原则。为了强化各章的知识点,各章后面都附有实例(部分章后附思考题)。在编写过程中,除参考现有相关专著和复合材料原理教材外,还融入笔者已经获得验证的研究成果,力争使本书具有专业性、实用性和先进性。

本书共 7 章,由成来飞教授、殷小玮教授和张立同院士共同编写。第 1 章介绍先进复合材料的发展、性能及制备技术,提出复合材料原理涉及的内容;第 2 章介绍不同复合材料的结构与性能特点,目前面临的主要问题和挑战;第 3 章介绍表面与界面热力学、表面与界面行为,及

其对复合材料界面行为的影响;第4章从热力学和动力学角度介绍界面反应和扩散的控制要求,讨论复合材料界面演变过程;第5章介绍复合材料界面热应力形成及其对复合材料性能的影响,讨论界面热应力的影响因素;第6章介绍界面应力分布和界面特性对复合材料性能的影响,讨论复合材料的界面设计与控制;第7章介绍复合材料纤维与基体的模量匹配程度对其力学性能和失效模式的影响,讨论复合材料模量匹配的控制方法。

本书可作为复合材料专业研究生教材,也可作为相关研究人员和工程技术人员的参考书。作为教材授课时数为40学时左右,先修课程有复合材料学、物理化学、无机固体化学、材料表面与界面以及复合材料结构与性能等。

复合材料原理是材料科学基础的一部分,但仍处于发展完善阶段。本书参考和引用了很多同行的工作,在此一并表示感谢。

由于水平和时间有限,书中不足之处在所难免,恳请读者批评指正。

编 者

2015年12月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 复合材料	1
1.2 先进复合材料	2
1.3 先进复合材料的复合效应	4
1.4 复合材料的复合技术	7
1.5 复合材料原理涉及的内容	10
实例	11
思考题	11
参考文献	11
第 2 章 复合材料学基础	13
2.1 增强体	13
2.2 聚合物基复合材料(高分子基复合材料)	21
2.3 金属基复合材料	28
2.4 陶瓷基复合材料	33
2.5 碳/碳(C/C)复合材料	43
实例	47
参考文献	48
第 3 章 复合材料中的表面与界面	53
3.1 表面与界面	53
3.2 表面与界面热力学	55
3.3 表面与界面效应	60
3.4 表面与界面行为	63
实例	68
思考题	69
参考文献	69
第 4 章 复合材料的界面反应	71
4.1 界面反应热力学	71

4.2 界面反应动力学·····	79
4.3 复合材料的界面反应·····	84
实例·····	90
参考文献·····	91
第5章 复合材料的界面热应力 ·····	94
5.1 界面热应力的形成·····	94
5.2 界面热应力分析·····	96
5.3 聚合物基复合材料的界面热应力·····	99
5.4 金属基复合材料的界面热应力·····	102
5.5 陶瓷基复合材料的界面热应力·····	103
实例·····	117
参考文献·····	118
第6章 复合材料的界面特性与力学性能 ·····	122
6.1 界面应力传递理论·····	122
6.2 复合材料的界面剪切强度·····	125
6.3 复合材料的力学性能·····	131
6.4 复合材料的失效机制·····	135
6.5 复合材料的断裂功·····	137
6.6 复合材料的界面特性·····	141
实例·····	151
参考文献·····	151
第7章 复合材料的模量匹配与失效模式 ·····	154
7.1 复合材料的模量匹配·····	154
7.2 复合材料的模量匹配控制·····	157
7.3 复合材料的模量匹配与失效模式·····	178
7.4 复合材料的多尺度模量匹配模型·····	188
实例·····	194
参考文献·····	196

第 1 章 绪 论

先进复合材料是在高分子材料、金属材料和陶瓷材料基础上发展起来的一种新型材料,既具有上述三类材料的特点,又具有各单一材料所不具备的优点,其可设计性更强。在军用方面,如飞机、火箭、导弹、人造卫星、舰艇、坦克以及常规武器装备等,都已采用纤维增强复合材料;在民用方面,如运输工具、建筑结构、机器和仪表部件、化工管道和容器、电子和核能工程结构、人体工程、医疗器械和体育用品等领域,也逐渐开始使用复合材料。先进复合材料中得到研究和应用最多的是聚合物基和陶瓷基复合材料,由于其具有高强度、高模量以及低密度,逐步成为航空、航天、汽车和运动器械等领域的首选材料。美国国家研究委员会在 2003 年出版的《满足 21 世纪国防需求的材料研究》一书中指出,到 2020 年,陶瓷基复合材料和聚合物基复合材料的性能可望提高 20%~25%^[1]。金属基复合材料在航天航空热结构件中的应用领域相对较窄,随着其性能和工艺水平的逐步提高,也日益受到重视^[2~4]。

本章主要介绍材料为什么要复合、什么是复合材料、复合材料具有什么特点以及材料怎样进行复合等基本问题。

1.1 复 合 材 料

1.1.1 自然界的启示

生物界存在着多种多样的天然复合材料,如竹子、木材、龟壳、贝壳、牙齿等。这些材料经过长期的生物演化过程,形成具有不同层次、不同尺度的高强、高韧复杂结构。以木材为例,木材由木质素(lignin)和分布于其中的纤维素纤维(cellulose fibres)组成,是天然的复合材料。像贝壳、竹子等天然复合材料,因其特殊的非均质结构,具有优越的力学性能,受到材料科学家们的关注。如今,模仿生物结构开发的材料被称为仿生材料。

人类很早就开始了仿生之路,探索制备人工合成的复合材料。我国是最早使用“复合”概念制造器具的国家。目前发现的最古老的复合材料是半坡遗址中的墙壁和坏砖,即采用草掺合黏土制成,晒干后砌墙,这种方法至今还有应用。古代制作漆器时,有的是直接在木器上涂漆;有的是在丝或麻的纤维丝筋上涂生漆,干燥后形成坚固器具。20 世纪 70 年代,在湖北随县,从战国时期的曾侯乙墓中出土了兵器戟和殳。这些类似矛的杆芯均采用三四米长的木棒制成,并在其纵向包上竹丝,再用丝线缠绕和涂上生漆,干燥后成为坚固的复合材料长杆。这种兵器长而坚韧、质轻,使用起来得心应手,在当时无疑是一种先进武器。魏晋南北朝时期,工匠们用制作漆器的方法塑造佛像:先用泥土塑好佛像,然后包上麻纤维;再涂上生漆,干燥后表面形成坚硬的固化漆层,再在固化漆层上涂生漆和贴麻纤维;反复数次后,在泥像外面形成生漆与纤维复合的佛像;再用水将泥冲去,即得轻巧、坚固且耐久的夹纻脱胎佛像(夹纻是指生漆

里夹有苧麻纤维,脱胎是指脱去里面的泥胎,泥胎是制造佛像的衬底)。

上述如土墙、坯砖和漆器等,都是把两种或两种以上不同性能的材料按照一定的物理或化学方法进行复合,使其成为具有新性能的复合材料。通常,将复合材料中一个相对连续的相称为基体,其他相称为增强体。如漆器由麻纤维和土漆等天然材料复合而成,称为传统复合材料。

迄今为止,人类还不能制造出与竹子、贝壳等天然复合材料具有相同组元而性能更优的复合材料,人类向自然界学习永远在路上。

1.1.2 材料发展的启示

从广义上讲,天然材料均处于复合状态,是天然复合材料,而人工合成材料的发展大致分为以下三个阶段。

(1)第一阶段是原始复合阶段。如前所述采用天然原料合成原始复合材料。这些原始复合材料采用天然原材料,制作工艺主要来自生活经验和自然启示。因此,原始复合材料虽实现了人类与自然和谐相处,但不能满足人类发展的需要。

(2)第二阶段是均质材料阶段。这一阶段主要是对均质材料进行提纯合成,以挖掘均质材料的潜能。对均质材料的提纯合成主要体现在青铜器时代和铁器时代,在青铜器时代,人类能够从矿石中提取金属,利用铜与锡、铅、铋或砷的合金制作工具和武器,用于改造自然和社会。当人们在冶炼青铜的基础上逐渐掌握冶炼铁的技术之后,铁器时代就到来了。生铁是含碳量大于2%的铁碳合金,工业生铁含碳量一般为2.5%~4%。低碳钢易于进行各种加工,如锻造、焊接和切削,常用于制造链条、铆钉、螺栓和轴承等。铁器的广泛使用,使人类的工具制造技术进入了一个全新的领域。随着铁的出现,人类不断进行提纯合成,挖掘铁的潜能。

(3)第三阶段是现代复合材料阶段。把不同性能的均质材料进行复合,可充分发挥各组元优势和复合优势。近代复合材料有两类:一类是纤维增强复合材料,主要是长纤维铺层复合材料,如玻璃钢;另一类是颗粒增强复合材料,如建筑工程中广泛应用的混凝土。纤维增强复合材料在力学性能、物理性能和化学性能等方面都明显优于单一均质材料,又被称为先进复合材料。

1.1.3 技术发展的需要

在三大类材料中,聚合物的优点是密度低、易成型和易连接,缺点是热稳定性差,力学性能一般。陶瓷的优点是密度低,热稳定性好,耐腐蚀、磨擦和磨损性能好,缺点是脆性大,难以成型和加工。金属的优点是具有良好的热稳定性和力学性能、韧性高、易成型和连接,缺点是高温持久性差、密度高、模量低。上述三类材料历经多年发展,其性能已被充分挖掘,提高性能的难度更大,而成本会越来越高。发展复合技术既可发挥上述三类材料的优势,获得良好的综合性能,又可降低材料成本。因此,复合技术是获得高性能低成本材料的必由之路。

1.2 先进复合材料

1.2.1 先进复合材料的定义

根据国际标准化组织(ISO)为复合材料所下的定义,复合材料是由两种或两种以上物理

和化学性质不同的物质组合而成的一种多相固体材料。在复合材料中,通常有一相为连续相,称为基体;另一相为分散相,称为增强体。分散相以独立形态分布在整个连续相中,两相之间存在着相界面。分散相可以是增强纤维,也可以是颗粒或弥散填料。但是,从几何关系的角度看,复合材料也可以由几种连续相组成而没有分散相。因此,复合材料可以是一个连续相与一个分散相的复合,也可以是多个连续相与一个或多个分散相的复合,还可以是多个连续相的复合。复合材料中各组元虽保持其相对独立性,但其性能并不是组元材料性能的简单加和,而是在总体性能和结构上有重要的改进。现代复合材料可以根据需要进行设计,从而获得满足使用要求的性能。

一般而言,复合材料应满足下面两个条件:

- (1)增强体含量大于 5 %;
- (2)复合材料的性能显著不同于各组元的性能。

在复合材料中,所有组元相互依赖,处于不可分割的状态,同时又发挥着各自的作用。高性能碳纤维、硼纤维和芳纶纤维的产生促使以其为增强体的先进复合材料出现。先进复合材料(Advanced Composites Material, ACM)是指由聚合物、金属和陶瓷等先进基体材料与高性能纤维材料复合形成的高性能复合材料。先进复合材料的增强体主要是高弹性模量纤维,且纤维体积分数较高。先进复合材料专指可用于加工主承力结构和次承力结构,其刚度和强度等性能相当于或超过铝合金的复合材料。先进复合材料性能的大幅度提高,使其可在许多领域取代金属材料。

1.2.2 先进复合材料的组成和特点

先进复合材料由基体、增强体和界面组成。基体的主要作用是成形、防护和传载,增强体的主要作用是承载,界面的主要作用是传力。复合材料各组元的作用可以用仿生模型来表示^[5],如图 1-1 所示。以碳纤维增韧碳化硅陶瓷基复合材料(C/SiC)为例,复合材料由碳(C)纤维、热解碳(PyC)界面层和碳化硅(SiC)基体组成。C 纤维类似于人体骨架,PyC 界面层类似于筋,SiC 基体类似于肌肉。在一定环境中使用复合材料时,为了保护材料不受氧化或腐蚀,需要在材料表面添加涂层,类似于人穿的衣服。

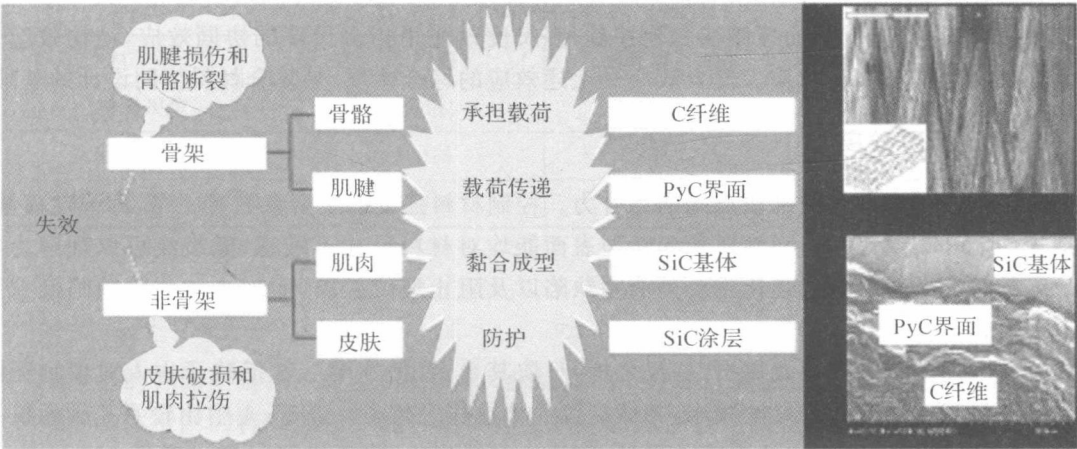


图 1-1 复合材料的仿生模型^[5]

由基体、增强体和界面等结构单元组成的先进复合材料应具有以下特点：

(1)由两种或多种不同性能的材料组元在宏观或微观尺度上复合的新型材料,组元之间存在明显界面。

(2)各组元保持各自固有特性的同时,可最大限度发挥各种组元的优点,并赋予单一组元材料不具备的优良综合性能。

(3)根据材料的基本特性、材料间的相互作用和性能要求,选择并设计基体和增强体的类型与数量形态及其在材料中的分布,同时设计和改变基体和增强体的界面结合状态。

先进复合材料(ACM)具有质量轻、较高比强度和比模量、较好延展性,抗腐蚀、隔热、隔音、减震、耐高(低)温,独特的耐烧蚀性,对电磁波透过、吸波或屏蔽,材料性能的可设计性、制备的灵活性和易加工性等特点,已被用于航空航天、医学、机械和建筑等行业。

1.2.3 先进复合材料的分类

先进复合材料按用途可分为结构复合材料和功能复合材料两大类^[6]。结构复合材料主要作为承力和次承力结构材料使用,要求其质量轻,强度和刚度,在某种情况下还要求其热膨胀系数小、绝热性能好以及耐腐蚀等性能;功能复合材料是除具有要求的力学性能外,还具有特定物理、化学和生物等性能,包括压电、导电、雷达隐身、永磁、光致变色、吸声、阻燃、生物自吸收等性能,具有广阔的应用前景。其发展趋势是兼具结构性能和特种功能,即结构功能一体化复合材料。

在先进复合材料中,高性能的基体必不可少。基体分散于增强体中连接成形,并在增强体间以剪应力方式传递载荷。基体决定复合材料的使用温度与抗湿、热能力,对复合材料的制造方法、成型工艺也产生十分重要的影响。基体的种类有高分子合成树脂、金属、陶瓷和碳。根据基体种类可将复合材料分为聚合物基复合材料(PMC)、金属基复合材料(MMC)、金属间化合物复合材料(IMMC)、陶瓷基复合材料(CMC)和碳基复合材料(C/C)五类。

1.3 先进复合材料的复合效应

先进复合材料的复合效应包括尺寸效应、界面效应、多尺度效应和结构效应。尺寸效应受缺陷控制,界面效应受界面区结构变化控制,多尺度效应是指多尺度的协同效应,结构效应是指复合材料结构一体化效应。复合效应是上述效应的综合体现,是复合材料协同设计的基础。

1.3.1 尺寸效应

材料强度的本质是内部质点间的结合力。控制材料强度的主要参数有三个,即弹性模量、断裂表面能和裂纹尺寸。弹性模量和断裂表面能均对材料尺寸不敏感,微裂纹可以理解为各种缺陷的总和。对材料的强化主要是消除缺陷以及阻止裂纹扩展,而减小和消除缺陷最有效的一个途径是减小材料的尺寸。

战国时期的智者公孙龙提出“一尺之棰,日取其半,万世不竭”,这反映了古人对事物无限可分的世界观。随着材料尺寸减小,其微裂纹尺寸也随之减小。表1-1中比较了几种无机材料的块体、纤维和晶须的抗拉强度。可见,与块体材料相比,将无机材料制成直径10 μm左右的细纤维,强度约提高一个数量级;而将其制成直径约5 μm的晶须,强度可提高两个数量级。

晶须具有高强度的主要原因是晶须尺寸小,其微裂纹尺寸也小。

表 1-1 几种无机材料的块体、纤维和晶须的抗拉强度比较

材 料	抗拉强度/GPa		
	块 体	纤 维	晶 须
Al ₂ O ₃	0.28	2.1	21
BeO	0.14		13.3
ZrO ₂	0.14	2.1	
Si ₃ N ₄	0.12~0.14		14

当材料的尺寸小到一定程度时,其显微结构中至少有一维的尺寸在 100nm 以内的材料称为纳米材料。纳米材料平均粒径小、表面原子多、比表面积大且表面能高,因而其性质既不同于单个原子和分子,又不同于普通的颗粒材料,表现出独特的小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应,具有许多传统材料没有的特殊性能,如将石墨剥离成单层石墨烯然后卷曲成碳纳米管后,其力学性能可提高 3~4 个数量级。表 1-2 给出了碳材料的尺寸效应。

碳纳米管由 S. Iijima 于 1991 年发现^[7],其直径为碳纤维的数千分之一,而其性能远优于现今普遍使用的玻璃纤维。碳纳米管的力学性能相当突出,现测得多壁碳纳米管的平均弹性模量为 1.8TPa,实测的强度值为 30~50GPa。尽管碳纳米管的拉伸强度极高,但其脆性却远比碳纤维的低。碳纤维在应变约为 1%时就会断裂,而碳纳米管在应变约为 18%时才会断裂。碳纳米管的层间剪切强度高达 500MPa,比传统碳纤维增强环氧树脂基复合材料的高一个数量级。碳纳米管的主要用途之一是作为聚合物基复合材料的增强材料。将碳纳米管与聚合物基体复合时其性能优异。一般情况下,在提高聚合物韧性的同时,往往以牺牲刚性、尺寸稳定性和耐热性为代价。对具有一定脆性的聚合物,用碳纳米管增韧是改善其力学性能的一种可行方法。随着碳纳米管的微细化,其比表面积增大,使其与基体的接触面积增大。由于碳纳米管与树脂基体的泊松比不同,当该复合材料受冲击时会产生更多微裂纹而吸收更多冲击能阻止复合材料断裂^[8]。

表 1-2 碳材料的尺寸效应

材 料	石 墨	碳纤维 T300	碳纳米管
材料尺度	厘米	微米	纳米
拉伸强度/GPa	0.015	3.5	50~200
弹性模量/GPa	8~15	230	600

1.3.2 界面效应

物理上的界面不是指一个几何分界面,而是指一个分界区域,这种分界的表面(界面)具有与其两侧本体不同的特殊性质。由于物体界面原子和内部原子所受作用力不同,导致其能量状态也不同,这是一切界面现象的本质所在。复合材料的界面是指基体与增强体之间的微小区域。该区域的化学成分和微结构与基体和增强体的有显著不同,它又与基体和增强体相互

结合,承担载荷传递作用。

先进复合材料的界面效应包括传递效应、阻断效应、不连续效应、散射和吸收效应以及诱导效应。

传递效应:界面可将复合材料体系中基体承受的外力传递给增强相,起到连接基体和增强相的桥梁作用。

阻断效应:基体和增强体间结合力适当的界面,有阻止裂纹扩展,中断材料破坏,减缓应用力集中等作用。

不连续效应:在界面引起物理性质不连续和界面摩擦的现象,如电阻、介电特性、磁性、耐热性、尺寸稳定性等。

散射和吸收效应:光波、声波、热弹性波、冲击波等在基体和增强体界面处产生的散射和吸收,如透光性、隔热性、隔音性和耐机械冲击性等。

诱导效应:一种物质(通常是增强体)的表面结构使另一种与之接触的物质(通常是基体)结构由于诱导作用而发生改变,如弹性、热膨胀性、抗冲击性和耐热性等。

1.3.3 多尺度效应

不同尺度的材料复合会产生不同尺度效应的叠加,称多尺度效应。复合材料的性能取决于其微结构的多尺度效应。多尺度复合效应的实质是不同尺度材料及其形成界面的相互作用、相互依存和相互补充的结果。

若增强相尺度、基体晶粒尺度以及增强相间距三者大小相当,则复合材料的流动应力取决于增强相的分散程度和位错密度;若增强相尺寸及其间距大小相当,但比基体晶粒大得多,则复合材料的流动应力主要取决于增强相的分散度。复合材料力学行为具有明显的颗粒尺寸依赖效应,如 SiC 颗粒增强铝(Al)基复合材料(Al/SiC_p)的流动应力。不同应变率下均发现小颗粒($d_p = 7\mu\text{m}$)增强复合材料的屈服及流动应力明显高于大颗粒($d_p = 28\mu\text{m}$)增强的复合材料,这主要取决于其微结构尺度效应^[9]。

纤维增韧陶瓷基复合材料具有典型的多尺度效应^[10]。单纤维束(直径 1~1.5mm)由成百上千根单丝纤维(直径 7~14 μm)组成,每根纤维表面的界面层厚度为 100~400nm,而先进陶瓷基体(如采用化学气相渗透工艺制备的 SiC)的晶粒尺寸为 20nm。纳米级晶粒的陶瓷基体,有助于提高基体抗裂纹的阻力;若在复合材料表面产生裂纹,则裂纹可由束间基体扩展进入束内丝间基体,再扩展至界面层,并在纤维表面被钉扎或偏转^[11]。

1.3.4 结构效应

结构效应是指由不同结构设计产生的系统综合效应。由复合材料组成的点阵结构可体现复合材料的结构效应。

约在 2000 年,哈佛大学的 Evans 教授、剑桥大学的 Ashby 教授、麻省理工学院的 Gibson 教授等人率先提出了一种空间点阵材料(结构)^[12-14]。这种结构类似于空间网架结构,只是尺度小得多。这类材料可能具有高比强度、高比刚度和多功能性等优越性能,受到材料界越来越多关注。这是一种可对点阵结构芯部形态进行创新的多结构设计。

聚合物基复合材料点阵结构已用于引航艇仓盖等领域,具有显著减重效果。金属基复合材料和陶瓷基复合材料点阵结构因其高温力学性能好而日益受到关注^[15]。如何实现金属基

复合材料和陶瓷基复合材料点阵结构的制造,是其应用的关键,颇具挑战性。如图 1-2 所示为 C/SiC 复合材料的点阵结构。

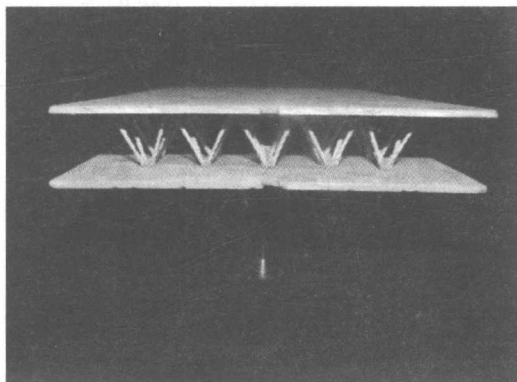


图 1-2 C/SiC 复合材料的点阵结构

1.4 复合材料的复合技术

由复合材料的复合效应可见,复合材料应进行跨尺度设计。现有先进复合材料基本体现了复合效应,其结构单元尺寸见表 1-3。纤维直径通常小于 $100\mu\text{m}$,界面层(或界面相)厚度小于 500nm ,纤维与界面层之间以及基体与界面层之间的界面厚度均小于 1nm 。

表 1-3 与复合材料复合效应相关的尺度范围

结构单元	尺 度
界面(Interface)厚度	$2 \times 10^{-10} \text{m}$ (0.2 nm)
界面相(Interphase)厚度	$10 \sim 500 \text{nm}$
纤维直径	$5 \sim 100 \mu\text{m}$
纤维长度	$> 1 \text{cm}$
典型实验室试件	10cm
典型结构部件	$> 10 \text{cm}$

复合材料的力学行为取决于其不同层次的结构特点,正确认识并模拟计算微结构对材料宏观行为的影响是材料设计的基础。复合材料的复合过程与样品成型过程同时完成,不仅获得一种材料,更是一种结构。成型工艺主要取决于基体材料,不同基体和组元的复合材料,制备工艺方法不同。为了实现陶瓷基复合材料的多尺度微结构,须将连续纤维按结构设计要求编织成特定形状的纤维预制体,采用化学气相渗透(CVI)法将热解碳(PyC)、氮化硼(BN)等界面层引入预制体单丝纤维表面,然后采用 CVI 等方法制备陶瓷基体,获得连续纤维增韧陶瓷基复合材料构件。由此可见,复合材料与构件的制备是同时进行且同时得到的。

综上所述,先进复合材料具有性能可设计性、性能优越性、性能对工艺依赖性和材料结构一体性等特点。

在先进复合材料的设计、制造和使用过程中,我们发现一些有别于均质材料的科学问题,具有代表性的有以下几项。

(1)复杂的环境响应。天然复合材料是经过千百万年的演变逐渐形成的,且界面的形成与环境有关(如麻、龟壳等),具有特别优异的性能。现代复合材料的界面设计首先考虑的是性能,没有考虑环境,这些环境包括自然环境、人造环境(如燃气)和太空环境,当然现代复合材料的界面不能像天然复合材料那样靠环境的演变形成。

(2)复杂微结构设计。为满足界面的性能要求,界面层可能是梯度的或多层的,基体中也可能存在不同的组元,甚至复合材料的表面具有与基体性能不同的涂层或梯度层。所有这些结构使复合材料中存在许多微结构单元,将这些微结构单元统一考虑进行设计就是微结构设计。

(3)结构不均匀性。由于均质材料追求均匀性,不均匀因素对其性能影响极大,如孔隙、裂纹等。而复合材料追求不均匀性(多尺度),且不均匀因素对性能影响不大,甚至是有利的,如孔隙、裂纹等。

(4)界面稳定性。界面稳定性包括物理稳定性和化学稳定性。物理稳定性是指组成复合材料的结构单元具有不同的热膨胀系数,使用过程中温度变化导致其界面结合强度和界面应力发生变化,从而引起复合材料界面滑移、纤维断裂和基体开裂等系列微结构变化,最终导致复合材料性能,特别是环境性能的变化。化学稳定性是指在复合材料制造和(或)使用过程中,由于各种界面间发生化学反应,从而使材料的界面结合强度、抗氧化性能改变,最终导致复合材料性能,特别是环境性能的变化。

1.4.1 聚合物基复合材料

连续纤维增强聚合物基复合材料的制备方法包括真空袋成型工艺、拉挤成型工艺、树脂传递模塑工艺、缠绕成型工艺^[16]。

真空袋成型工艺是将单向纤维布叠层或编织预制品浸渍树脂,将未固化的制品加盖一层橡胶膜,制品处于橡胶膜和模具之间,密封周边,抽真空,使制品中的气泡和挥发物被排除的工艺。通过抽真空对产品加压,使产品更加密实,力学性能更好。真空袋成型工艺广泛用于制备飞机蒙皮。

拉挤成型工艺是生产具有连续横截面的单向纤维增强复合材料的制造工艺。它将纤维复合材料通过液态树脂混合料拉出,从而进行强化处理。成品的强度质量比高,而且耐腐蚀性极佳。

树脂传递模塑工艺是将树脂注入到闭合模具中浸润纤维并固化的工艺方法。该项技术可不用预浸料、热压罐,可有效降低设备成本和成型成本。

缠绕成型工艺是将浸过树脂胶液的连续纤维(或布带、预浸纱)按照一定规律缠绕到芯模上,然后经固化、脱模,获得制品的工艺。

在多数制备复合材料的方法中,均采用树脂浸渍纤维。对于热固性树脂,树脂是液态的,未聚合或仅部分聚合。对于热塑性树脂,树脂是聚合物熔体或聚合物溶于溶剂。树脂浸渍后,熔体浸渍的树脂进行凝固,溶液浸渍的溶剂蒸发,形成固体热塑性树脂。

1.4.2 金属基复合材料

金属基复合材料的制备难度较大,一般分为连续增强相和非连续增强相金属基复合材料。其中连续增强相金属基复合材料的制备难度更大^[17]。常用的金属基复合材料制备方法有粉末冶金法、铸造凝固成型法、喷射成型法、叠层复合法和原位生成复合法。

粉末冶金复合法的基本原理与常规粉末冶金法基本原理相同,包括烧结成形法、烧结制坯加塑性加工成形法等适于分散强化型复合材料(颗粒强化或纤维强化型复合材料)的制备与成型。

铸造凝固成型法是在基体金属处于熔融状态下进行复合的方法。主要方法有搅拌铸造法、液相渗和法和共喷射沉积法等。铸造凝固成型法制备复合材料具有工艺简单和制品质量好等特点,在工业上应用较广泛。

喷射成形又称喷射沉积(spray forming),是用惰性气体将金属雾化成微小液滴,并使之向一定方向喷射。在喷射途中与另一路由惰性气体送出的增强微细颗粒会合,共同喷射沉积在水冷衬底的平台上,凝固成复合材料。

叠层复合法是先将不同金属板用扩散结合方法复合,然后采用离子溅射或分子束外延方法将不同金属或金属与陶瓷薄层交替叠合在一起,构成金属基复合材料的方法。这种复合材料性能很好,过去主要少量应用或试用于航空、航天及其他军用设备上,更适于大批量生产。但其工艺复杂难以实用化。目前其应用尚不广泛,正向民用方向转移,特别在汽车工业上具有发展前景。

原位生成复合法也称反应合成技术,金属基复合材料的反应合成法是指借助化学反应,即在一定条件下,在基体金属内原位生成一种或几种热力学稳定增强相的复合方法。

1.4.3 陶瓷基复合材料

连续纤维增强陶瓷基复合材料以其优异的性能,特别是高强韧性而受到世界各国的极大关注和高度重视,并取得了令人瞩目的发展^[10,18-19]。常用于制备纤维增强陶瓷基复合材料的方法有直接氧化沉积法、料浆浸渍和热压烧结法、溶胶-凝胶法、化学气相法以及先驱体转化法。

直接氧化沉积法的工艺过程:将连续纤维预成型坯件置于熔融金属上面,因毛细管力作用,熔融金属向预成型体中渗透;由于熔融金属中含有少量添加剂,并处于空气或氧化气氛中,浸渍到纤维预成型体中的熔融金属与气相氧化剂反应形成氧化物基体,该氧化物沉积在纤维周围,形成含有少量残余金属的致密连续纤维增强陶瓷基复合材料。

料浆浸渍和热压烧结法是将具有可烧结性的基体原料粉体与连续纤维用浸渍工艺制成坯件,然后高温加压烧结,使基体材料与纤维结合成复合材料的方法。料浆浸渍是指让纤维通过盛有料浆的容器浸挂料浆后缠绕在卷筒上,经烘干后沿卷筒母线切断,取下得到无纬布,将无纬布剪裁成一定规格的条带或片材,在模具中叠排,即成为预成型坯件。经高温去胶和烧结得到复合材料制件。热压烧结应按预定热压制度升温 and 加压。在热压过程中,最初阶段是高温去胶,随黏结剂的挥发和逸出,基体颗粒重新分布,在外压作用下发生黏性流动和烧结,最终获得致密复合材料。该工艺已用于以玻璃相为基体的复合材料制备中。

溶胶-凝胶法(Sol-Gel)是用有机先驱体制成的溶胶浸渍纤维预制品,然后水解、缩聚,形

成凝胶,凝胶经干燥和热解后形成复合材料的方法。此工艺制备的材料组分纯度高,分散性好,且热解温度不高(低于 1400°C),溶胶易于润湿纤维,因此更利于制备连续纤维增强陶瓷基复合材料。

化学气相法包括化学气相沉积(Chemical Vapor Deposition, CVD)法和化学气相渗透(Chemical Vapor Infiltration, CVI)法。最常用的复合材料制备方法是 CVI 法,它是在 CVD 法基础上发展起来的。该制备方法是将纤维预制体置于密闭的反应室内,采用气相渗透的方法,使气相物质在加热的纤维表面或附近产生化学反应,并在纤维预制体中沉积,从而形成致密的复合材料。

先驱体转化法又称聚合法浸渍裂解法(Precursor Infiltration and Pyrolysis, PIP)或先驱体裂解法,是近年来发展迅速的一种连续纤维增强陶瓷基复合材料的制备工艺。与溶胶-凝胶法一样,先驱体转化法也是利用有机先驱体在高温下裂解而转化为无机陶瓷基体的一种方法。溶胶-凝胶法主要用于氧化物陶瓷基复合材料,而先驱体转化法主要用于非氧化物陶瓷,目前主要以碳化物和氮化物为主。

反应熔体渗透法(Reactive Melt Infiltration, RMI)是一种低成本方法,工艺简单,制备周期短,可进行界面设计控制反应熔体浸渗的时间。该工艺的特点是浸渗能力强,基体织构均匀,可制备成多相基体,工艺温度低。当基体中的一种组分具有低熔点并且容易润湿纤维预制体时,可以选用反应熔体渗透法。熔体渗透法不需要施加机械压力,可以制备近尺寸、形状复杂的工件。

上述各种工艺各有其优缺点,因此,在制备某一复合材料时,可综合利用多种工艺^[20]。例如,首先可用等温 CVI 沉积简单的界面,或用脉冲 CVI 法沉积多层界面,再沉积纤维束内孔隙;然后再用聚合物先驱体浸渍纤维束内与纤维束间的大孔隙;最后热解。这样,既可克服 CVI 法沉积孔隙大和时间长的缺点,又利用 RMI 工艺制备周期短、成本低等优点,不仅可缩短制备时间,且可提高材料密度。

1.5 复合材料原理涉及的内容

复合材料原理属于材料科学基础的内容。复合材料与传统材料无严格划分,是传统材料优化设计的结果。复合材料原理不仅研究材料而且研究复合技术。复合材料原理主要研究材料的界面和微结构设计及相应复合技术,由于复合技术必须与构件的结构及构件的服役环境相适应,因而复合技术是多种多样的。

复合材料的体系和种类复杂多样,但主要由增强体与基体复合而成,掌握材料复合的基本知识对复合材料原理的学习十分必要。本书第 2 章将重点介绍增强体和基体的种类及其结构与性能特点,在此基础上了解不同基体及其复合材料面临的主要问题和挑战,进而明确复合材料原理学习的范畴和内容。

复合材料的界面是基体与增强体之间化学成分有显著变化、彼此结合、能起载荷传递作用的微小区域。在复合材料制备过程中涉及的界面问题主要包括液-固界面、固-固界面和气-固界面。复合材料制备过程中纤维和基体先驱体之间的液-固界面行为决定了复合材料纤维与基体之间的固-固界面行为,从而影响复合材料的界面结合强度。本书第 3 章将主要从表面与界面、表面与界面热力学、表面与界面效应以及表面与界面行为四个方面入手,介绍复合材料