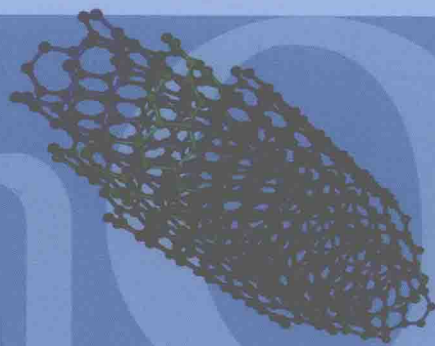


碳纳米管水泥基 功能复合材料及其应用

李云峰 著

nan



山东大学出版社

碳纳米管水泥基功能 复合材料及其应用

李云峰 著

山东大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

碳纳米管水泥基功能复合材料及其应用/李云峰著

. — 济南: 山东大学出版社, 2016. 1

ISBN 978-7-5607-5499-4

I. ①碳… II. ①李… III. ①碳—纳米材料—水泥基
复合材料—研究 IV. ①TB333

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 030856 号

责任策划: 陈 珊

责任编辑: 李云霄

封面设计: 张 荔

出版发行: 山东大学出版社

社 址 山东省济南市山大南路 20 号

邮 编 250100

电 话 市场部(0531)88364466

经 销: 山东省新华书店

印 刷: 济南新科印务有限公司

规 格: 720 毫米×1000 毫米 1/16

10.75 印张 197 千字

版 次: 2016 年 1 月第 1 版

印 次: 2016 年 1 月第 1 次印刷

定 价: 35.00 元

版权所有, 盗印必究

凡购本书, 如有缺页、倒页、脱页, 由本社营销部负责调换

前 言

随着现代混凝土结构的大型化、智能化,不仅要求混凝土结构具有良好的刚度、韧性和耐久性,更要求结构本身具有一定的智能性。碳纳米管水泥基功能复合材料除了在强度、韧性和防止结构开裂等方面得到明显改善,还具有相当的智能自感知能力。利用该功能复合材料的智能性,将其作为传感器嵌固到工程结构中,能够做到对工程结构所承受的应力和可能出现的损伤进行“长期、实时”的监测,保证工程结构的安全性和耐久性。

作者及研究团队成员先后承担“十一五”国家科技支撑计划项目子课题、山东省高校科技计划项目、青岛市科技计划项目等多项研究课题,在水泥基复合材料、高性能混凝土、智能混凝土等领域,进行了大量的试验研究与理论探讨。现将部分研究成果撰写整理,汇编成此书。第1章对功能材料进行了简要介绍;第2章介绍碳纳米管的性质及碳纳米管增强复合材料的研究概况;第3章、第4章针对碳纳米管水泥净浆的力学性能、碳纳米管水泥砂浆的力学性能深入研究;第5章对碳纳米管水泥基复合材料电阻率和机敏性进行研究;第6章基于碳纳米管水泥基复合材料传感器的工程结构监测应用,对结构构件健康监测进行了模拟试验研究。

山东科技大学土木工程与建筑学院对本书的出版给予了大力支持,山东省土木工程防灾减灾重点实验室开放课题(CDPM2013KF03)、山东科技大学防灾减灾工程及防护工程学科山东省“泰山学者”建设工程专项经费对本书的出版给予了资助。山东科技大学研究生徐志峰、王全祥、韩米雪、张东升、周健、高巍、李瀛涛、解丹丹、范晓鹏、潘帅、周敬、卢淑莉等参与了课题试验研究和资料整理工作。本书在写作过程中,参考了国内外同行公开发表的众多研究成果,在此一并表示感谢!

由于作者水平有限,缺憾乃至错误之处在所难免,恳请广大读者批评指正。

作 者

2015年11月

目 录

第 1 章 功能材料概述	(1)
1.1 功能材料的发展	(1)
1.2 功能复合材料	(5)
1.3 机敏材料和智能材料	(39)
1.4 纳米功能材料	(56)
第 2 章 碳纳米管的性质及碳纳米管增强复合材料	(77)
2.1 碳纳米管的结构及性质	(77)
2.2 碳纳米管的制备及分散	(82)
2.3 碳纳米管增强复合材料	(87)
2.4 碳纳米管水泥基复合材料	(90)
2.5 本章小结	(96)
第 3 章 碳纳米管水泥净浆的力学性能研究	(98)
3.1 原材料及试件准备	(98)
3.2 碳纳米管水泥净浆的强度	(101)
3.3 碳纳米管水泥净浆试件的变形及韧性特征	(108)
3.4 本章小结	(110)
第 4 章 碳纳米管水泥砂浆的力学性能研究	(112)
4.1 原材料及试件准备	(112)

4.2	碳纳米管水泥砂浆的强度	(113)
4.3	碳纳米管水泥砂浆试件的变形及韧性特征	(118)
4.4	本章小结	(120)
第5章	碳纳米管水泥基复合材料电阻率和机敏性研究	(122)
5.1	复合材料导电机理	(122)
5.2	复合材料电阻测量方法	(125)
5.3	碳纳米管水泥基复合材料体积电阻率和压阻性研究	(131)
5.4	碳纳米管水泥基复合材料机敏性研究	(140)
5.5	本章小结	(145)
第6章	基于碳纳米管水泥基复合材料传感器的工程结构监测应用	(147)
6.1	试件制备和试验方法	(148)
6.2	传感器在柱构件健康监测中的应用	(150)
6.3	传感器在梁构件健康监测中的应用	(154)
6.4	本章小结	(158)
参考文献		(159)

第 1 章

功能材料概述

材料是现代社会的物质基础,是现代文明的支柱。材料科学是基础科学,又是新技术革命的先导。功能材料涉及学科很广,与化学、物理学、数学、医学、生物学密切相关,是一个内容极其丰富的领域。材料的发展突出特征表现为:学科之间的相互交叉渗透,使得各学科之间的关系日益密切,互相促进,难以分割;材料科学技术化、材料技术科学化,材料科学与工程技术日益融合,相互促进;新材料、新技术、新工艺相互结合,为各个工程领域开拓了新的研究内容,带来了新的生命力和发展前景。

1.1 功能材料的发展

1.1.1 功能材料的发展概述

功能材料(Functional Materials)的概念是美国 Morton 于 1965 年首先提出来的。功能材料是指那些具有优良的电学、磁学、光学、热学、声学、力学、化学、生物医学功能,特殊的物理、化学、生物学效应,能完成功能相互转化,主要用来制造各种功能元器件而被广泛应用于各类高科技领域的高新技术材料。功能材料是在工业技术和人类历史的发展过程中不断发展起来的。特别是近 30 多年以来,电子技术、激光技术、能源技术、信息技术以及空间技术等现代高技术的高速发展,强烈刺激了现代材料向功能材料方向发展,使得新型功能材料异军突起,快速发展。自 20 世纪 50 年代以来,随着微电子技术的发展和应用,半导体材料迅速发展;60 年代出现激光技术,光学材料面貌为之一新;70 年代出现光电子材料;80 年代形状记忆合金等智能材料得到迅速发展。随后,包括原子反应堆材料、太阳能材料、高效电池等能源材料和生物医用材料等迅速崛起,形成了

现今较为完善的功能材料体系。

功能材料是新材料领域的核心,是国民经济、社会发展及国防建设的基础和先导。它涉及信息技术、生物工程技术、能源技术、纳米技术、环保技术、空间技术、计算机技术、海洋工程技术等现代高新技术及其产业。功能材料对我国高新技术的发展及新产业的形成具有重要意义。

功能材料种类繁多,用途广泛,正在形成一个规模宏大的高技术产业群,有着十分广阔的市场前景和极为重要的战略意义。世界各国均十分重视功能材料的研发与应用,它已成为世界各国新材料研究发展的热点和重点,也是世界各国高技术发展中战略竞争的热点。

功能材料是新材料领域的核心,对高新技术的发展起着重要的推动和支撑作用。在全球新材料研究领域中,功能材料约占 85%。随着信息社会的到来,特种功能材料对高新技术的发展起着重要的推动和支撑作用,是 21 世纪信息、生物、能源、环保、空间等高新技术领域的关键材料,成为世界各国新材料领域研究开发的重点,也是各国高技术发展中战略竞争的热点。1989 年,美国 200 多位科学家撰写了《90 年代的材料科学与材料工程——在材料时代保持竞争力》报告,建议政府支持的 6 类材料中有 5 类属于功能材料。在 1995 年至 2010 年每两年更新一次的《美国国家关键技术》报告中,特种功能材料和制品技术占了很大的比例。欧盟的第六框架计划和韩国的国家计划等在他们的最新科技发展规划中,均将功能材料技术列为关键技术之一加以重点支持。2001 年,日本文部省科学技术政策研究所发布的第七次技术预测研究报告中列出了影响未来的 100 项重要课题,一半以上为新材料或依赖于新材料发展的课题,而其中绝大部分为功能材料。我国对功能材料的发展亦非常重视,在国家攻关“863”“973”等计划中,功能材料均占了相当大的比例。在“863”计划支持下,开辟了超导材料、稀土功能材料、平板显示材料、生物医用材料、储氢材料等新能源材料,金刚石薄膜,红外线隐身材料,高性能固体推进剂材料,材料设计与性能预测等功能材料新领域,取得了一批接近或达到国际先进水平的研究成果。功能陶瓷材料的研究开发取得了显著进展,以片式电子组件为目标,我国在高性能瓷料的研究上取得了突破,并在低烧瓷料和贱金属电极上形成了自己的特色并实现了产业化;使片式电容材料及其组件进入了世界先进行列;镍氢电池、锂电子电池的主要性能指标和生产工艺技术均达到了国际的先进水平,推动了镍氢电池的产业化;功能材料还在“两弹一星”“四大装备四颗星”等国防工程中作出了举足轻重的贡献。各国都非常强调功能材料对发展本国国民经济、保卫国家安全、增进人民健康和提高人民生活质量等方面的突出作用。当前国际功能材料及其应用技术正面临新的突破,诸如超导材料、微电子材料、光子材料、信息材料、能源转换及储能材

料、生态环境材料、生物医用材料及材料的分子、原子设计等正处于日新月异的发展之中,发展功能材料技术正在成为一些发达国家强化其经济及军事优势的重要手段。

我国国防现代化建设,如军事通信、航空、航天、导弹、热核聚变、激光武器、激光雷达、新型战斗机、主战坦克以及军用高能量密度组件等,都离不开特种功能材料的支撑。

2011年教育部颁布的国家战略性新兴产业相关本科专业中就有功能材料,足显功能材料在国家战略及新兴产业中的重要性。

1.1.2 功能材料的特征与分类

功能材料是指具有优良的物理、化学和生物或其相互转化的功能,用于非承载目的的材料。迄今为止,功能材料尚无统一的严格的定义。但与结构材料相比,有以下主要特征:

(1)功能材料的功能对应于材料的微观结构和微观物体的运动,这是最本质的特征。

(2)功能材料的聚集态和形态非常多样化,除了晶态外,还有气态、液态、液晶态、非晶态、准晶态、混合态和等离子态等。除了三维体相材料外,还有二维、一维和零维材料。除了平衡态,还有非平衡态。

(3)结构材料常以材料形式为最终产品,而功能材料有相当一部分是以元件形式为最终产品,即材料元件一体化。

(4)功能材料是利用现代科学技术,多学科交叉的知识密集型产物。

(5)功能材料的制备技术不同于结构材料用的传统技术,而是采用许多先进的新工艺和新技术,如急冷、超冷、超微、超纯、薄膜化、集成化、微型化、密集化、智能化以及精细控制和检测技术。

目前,现代技术对物理功能材料的需求最多,因此物理功能材料发展最快,品种多,功能新,商品化率和实用化率高,在已实用的功能材料中占了绝大部分。所以,有时习惯上把功能材料和物理功能材料看作一个名称,许多功能材料的书刊内容也仅限于物理功能材料。但是随着现代高技术的发展,其他功能材料特别是生物功能材料也将迅速发展,并从实验室研究走向实用。

功能材料的种类繁多,为了研究、生产和应用的方便,常把它分类。目前,尚无统一的分类标准。由于着眼点不同,分类的方法也不同,目前主要有以下六种分类方法,各有特点,不能相互包括和代替,可根据需要选用。

(1)按用途分类可分为电子、航空、航天、兵工、建筑、医药、包装等功能材料。

(2)按化学成分分类可分为金属、无机非金属、有机、高分子和复合功能

材料。

(3)按聚集态分类可分为气态、液态、固态、液晶态和混合态功能材料。其中,固态又分为晶态、准晶态和非晶态。

(4)按功能分类可分为物理(如光、电、磁、声、热等)、化学(如感光、催化、含能、降解等)、生物(生物医药、生物模拟、仿生等)和核功能材料。

(5)按材料形态分类可分为块体、膜、纤维和颗粒等功能材料。

(6)按维度分类可分为三维、二维、一维和零维功能材料。三维材料即固体相材料。二维、一维和零维材料分别为其厚度、径度和粒度小到纳米量级的薄膜、纤维和微粒,统称低维材料,其主要特征是具有量子化效应。

1.1.3 功能材料的现状与发展趋势

1.1.3.1 功能材料的现状

当前,功能材料发展迅速,其研究和开发的热点集中在光电子信息材料、功能陶瓷材料、能源材料、生物医用材料、超导材料、功能高分子材料、功能复合材料、智能材料等领域。

现已开发的以物理功能材料最多,主要有:

(1)单功能材料

单功能材料有导电材料、介电材料、铁电材料、磁性材料、磁信息材料、发热材料、蓄热材料、隔热材料、热控材料、隔声材料、发声材料、光学材料、发光材料、激光材料、红外材料、光信息材料等。

(2)多功能材料

多功能材料有降噪材料、耐热密封材料、三防(防热、防激光和防核)材料、电磁材料等。

(3)功能转换材料

功能转换材料有压电材料、热电材料、光电材料、磁光材料、电光材料、声光材料、电(磁)流变材料、磁致伸缩材料等。

(4)复合和综合功能材料

复合和综合功能材料有形状记忆材料、传感材料、智能材料、显示材料、分离功能材料等。

(5)新形态和新概念功能材料

新形态和新概念功能材料有液晶材料、非晶态材料、梯度材料、纳米材料、非平衡材料等。

目前,化学和生物功能材料的种类虽较少,但发展速度很快,功能也更多样化。其中的储氢材料、锂电子电池材料、太阳电池材料、燃料电池材料和生物医

学工程材料已在一些领域得到了应用。同时,功能材料的应用范围也迅速扩大,虽然在产量和产值上还不如结构材料,但其应用范围实际上已超过了结构材料,对各行业的发展产生了很大的影响。

1.1.3.2 功能材料的发展趋势

高新技术的迅猛发展对功能材料的需求日益迫切,也对功能材料的发展产生了极大的推动作用。目前从国内外功能材料的研究动态看,功能材料的发展趋势可归纳为如下几个方面:

(1)开发高技术所需的新型功能材料,特别是尖端领域(如航空航天、分子电子学、高速信息、新能源、海洋技术和生命科学等)所需和在极端条件(如超高压、超高温、超低温、高热冲击、高真空、高辐射、粒子云、原子氧和核爆炸等)下工作的高性能功能材料。

(2)功能材料的功能由单功能向多功能、复合和综合功能发展,从低级功能向高级功能发展。

(3)功能材料和器件的一体化、高集成化、超微型化、高密积化和超分子化。

(4)功能材料和结构材料兼容,即功能材料结构化、结构材料功能化。

(5)发展和完善功能材料检测和评价的方法。

(6)进一步研究和发展功能材料的新概念、新工艺和新设计。已提出的新概念有梯度化、低维化、智能化、非平衡态、分子组装、杂化、超分子化和生物分子化等;已提出的新工艺有激光加工、离子注入、等离子技术、分子束外延、电子和离子束沉积、固相外延、精细刻蚀、生物技术及在特定条件下(如高温、高压、高真空、微重力、强电磁场和超净等)的工艺技术;已提出的新设计有化学模式识别设计、分子设计、非平衡态设计、量子化学和统计力学计算法等。

(7)加强功能材料的应用研究,扩展功能材料的应用领域,特别是尖端领域和民用高技术领域,迅速推广成熟的研究成果,以形成生产力。

1.2 功能复合材料

1.2.1 电功能复合材料

1.2.1.1 电接触复合材料

电接触元件担负着传递电能和电信号以及接通或切断各种电路的重要功能,电接触元件所用的材料性能直接影响到仪表、电机、电器和电路的可靠性、稳定性、精度及使用寿命。

(1) 滑动电接触复合材料

滑动电接触元件能可靠地传递电能和电信号,要求具有耐磨、耐电、抗黏结、化学稳定性好、接触电阻小等性能。采用碳纤维增强高导电金属基复合材料,替代传统的钨、铂、钨、银、金等贵金属合金,接触电阻减小,且导热快,可避免过热现象;同时能增加强度及过载电流,并具有优良的润滑性和耐磨性等优点。碳纤维增强铜基复合材料还被用于制造导电刷。用于宇宙飞船的真空条件下工作的长寿命滑环及电刷材料,主要采用粉末冶金法制备,含有固体润滑剂二硫化钼或二硒化钼或石墨的银基复合材料,工作寿命可大大提高。

(2) 开关电接触复合材料

开关电接触复合材料主要是以银作为基体的复合材料,它利用银的导电导热性好、化学稳定性高等优点,又通过添加一些材料来改善银的耐磨、耐蚀、抗电弧侵蚀能力,从而满足了断路器开关、继电器中周期性切断或接通电路的触点对各项性能的要求。开关电接触材料使用最多的是用金属氧化物改性的银基复合材料,如银-氧化镉、银-氧化锌、银-氧化镍等材料。为进一步提高开关接触材料的性能,还开发了碳纤维银基复合类材料、碳化硅晶须或颗粒增强银基复合材料。

1.2.1.2 导电复合材料

导电复合材料是在聚合物基体中,加入高导电的金属与碳素粒子、微细纤维,然后通过一定的成型方式而制备出的。加入聚合物基体中的这些添加材料为增强体和填料。

增强体是一种纤维质材料,或者是本身导电,或是通过表面处理来获得导电。用得较多的是碳纤维,其中用聚丙烯腈碳纤维制成的复合材料比沥青基碳纤维增强复合材料具有更加优良的导电性和更高的强度。在碳纤维上镀覆金属镍,可进一步增加导电率,但这种镀镍碳纤维与树脂基体的黏结性却被削弱。除碳纤维以外,铝纤维和铝化玻璃纤维亦用作导电增强体。不锈钢纤维是进入导电添加剂领域的新型材料,其纤维直径细小,以较低的添加量即可获得好的导电率。

导电复合材料中使用较多的填料为炭黑,它具有小粒度、高石墨结构、高表面孔隙度和低挥发量等特点。金属粉末也可用作填料,加入量为质量分数30%~40%。选择不同材质、不同含量的增强体和填料,可获得不同导电特性的复合材料。

(1) 屏蔽复合材料

导电率大的树脂基复合材料,可有效地衰减电磁干扰。电磁干扰是由电压迅速变化而引起的电子污染,这种电子“噪声”分自然产生的和人造电子装置产

生的。如让其穿透敏感电子元件,极像静电放电,会产生计算错误或抹去计算机存储等。导电复合材料的屏蔽效应是其反射能和内部吸收能的总和。一种良好的抗电磁干扰材料既可屏蔽入射干扰,也可容纳内部产生的电磁干扰,而且它可以任意注塑各种复杂形状。采用镀覆金属镍的碳纤维作增强体时,其屏蔽效果更加显著,例如,25%镀镍碳纤维增强聚碳酸酯复合材料,其屏蔽效应为40~50 dB。

(2) 静电损耗复合材料

静电损耗复合材料是表面电阻率为 $10^2 \sim 10^6 \Omega$ 的导电复合材料,它能迅速地将表面聚积的静电荷耗散到空气中去,可以防止静电放电电压高(4000~15000 V)而损坏敏感元件。静电损耗复合材料可用传统的注塑、挤塑、热压或真空成型法进行加工。玻璃纤维增强聚丙烯复合材料常用于制造料斗、存储器、医用麻醉阀、滑动导架、地板和椅子面层等;玻璃纤维增强尼龙复合材料用来制造集成电路块托架、输送机滚柱轴承架、化工用泵扩散器板等。还有其他基体的以及碳纤维增强的静电损耗复合材料。

聚合物导电复合材料还具有某些无机半导体的开关效应的特性。因此,由这种导电复合材料所制成的器件在雷管点火电路、自动控制电路、脉冲发生电路、雷击保护装置等多方面有着广阔的应用前景。

1.2.1.3 压电复合材料

压电复合材料具有应力-电压转换特性,当材料受压时产生电压,而作用电压时产生相应的变形。在实现电声换能、激振、滤波等方面有极广泛的用途。

钛酸钡压电陶瓷,锆钛酸铅、改性锆钛酸铅和以锆钛酸铅为主要基元的多元系压电陶瓷,偏铌酸铅、改性钛酸铅等无机压电陶瓷材料压电性能良好但其硬而脆的特性给加工和使用带来困难。一种以有机压电薄膜材料聚偏氟乙烯为代表的有机压电薄膜,因其材质柔韧、低密度、低声阻抗和高压电电压常数,在水声、超声测量,压力传感,引燃引爆等方面得到应用。但其缺点在于压电应变常数偏低,使之作为有源发射换能器受到很大的限制。如聚偏二氟乙烯经极化、拉伸成为驻极体后亦有压电性,但由于必须经拉伸、极化,材料刚度增大,难于制成复杂形状,并且具有较强的各向异性。这两类压电材料都是压电性能好但综合性能差。如将钛酸锆与聚偏二氟乙烯或聚甲醛复合而得的具有一定压电性的压电复合材料,虽然压电性不十分突出,但其柔软、易成型,尤其是可制成膜状材料,大大拓宽了压电材料的用途。

(1) 结构设计

最初是将压电陶瓷粉末和有机聚合物按一定比例进行机械混合,虽然可以制出具有一定性能水平的压电复合材料,但远未能发挥两者各自的长处。因此,

在材料设计中,不仅要考虑两组成机械混合所产生的性能改善,还要十分重视两组成性能之间的“耦合效应”。采用“连通性”的概念,在复合材料中,电流流量的流型和机械应力的分布以及由此而得到的物理和机电性能,均与“连通性”密切相关。在压电复合材料的两相复合物中,有 10 种“连通”的方式,即 0-0、0-1、0-2、0-3、1-1、1-2、1-3、2-2、2-3、3-3,第一个数码代表压电相,第二个数码代表非压电相。对两相复合而言,其“连通”方法有串联连接和并联连接之分。串联连接相当于小的压电陶瓷颗粒悬浮于有机聚合物中。并联连接相当于压电陶瓷颗粒的尺寸与有机聚合物的厚度相近或相等。计算表明,含有 50% (体积分数) PZT 的压电复合材料,其 $d \cdot g$ 比 PZT 压电陶瓷的要高。

1976 年,美国海军研究实验室分别利用较小的 PZT 颗粒和大的颗粒填充到聚合物中制成压电复合材料。前者由于压电陶瓷微粒的直径小于复合物的厚度,妨碍了压电微粒极化的饱和,因此,压电响应小;而后者压电颗粒尺寸接近或等于复合物厚度,极化可以贯通,使压电颗粒极化达到饱和,压电常数得到提高。

(2) 制备方法

① 混合法

将压电陶瓷粉末与环氧树脂、PVDF 等有机聚合物按一定比例混合,经球磨或轧膜、浇铸成型或压延成型制成压电复合材料。此法使用的 PZT 压电陶瓷粉末,尺寸直径不小于 $10\ \mu\text{m}$ 。

② 复型法

利用珊瑚复型,制成 PZT 的珊瑚结构,而后向其中充填硅橡胶制成 3-3 连通型压电复合材料。此工艺复杂,不易批量生产。

③ Burps 工艺

用 PZT 压电陶瓷粉末与聚甲基丙烯酸酯以 30 : 70 的体积比混合,并加入少量聚乙烯醇压成小球。烧结后,小球疏松多孔,可注入有机聚合物,如硅橡胶等。此法较珊瑚复型法制作简单,得到的压电复合材料性能亦有提高。

④ 切割法

把具有一定厚度、极化了的 PZT 压电陶瓷片粘在一平面基板上,然后在 PZT 平面上进行垂直切割,将 PZT 切成矩形,其边长 $250\ \mu\text{m}$,空间距离 $500\ \mu\text{m}$ 。切好后放进塑料圆管中,在真空条件下,向切好的沟槽内浇铸环氧树脂,经固化,将 PZT 与基体分离,处理后,制极、极化,制成 1-3 连通型压电复合材料。

⑤ 注入法

将 PZT 压电陶瓷粉末模压,烧成 PZT 蜂房结构,向蜂房结构中注入有机聚合物,制成 1-3 连通型压电复合材料。这种材料适用于厚度模式的高频应用。

⑥ 钻孔法

在烧成的一定厚度的 PZT 立方体上,用超声钻打孔,而后注入有机聚合物和环氧树脂,固化后,切片、制极、极化,制成压电复合材料。

在有机聚合物中加入孤立的第三相,制得三相复合的压电复合材料,以改善材料的压力,释放和降低其泊松比。制成 1-3-0 连通型压电复合材料,可提高其压电应变常数。

(3) 性能和应用

表 1.1 列出了不同方法研制的适于水声应用的几种连通型的压电复合材料的介电和压电性能。

表 1.1 水声应用的几种连通型的压电复合材料

类型		密度 (g/cm ³)	介电 常数 ϵ (F/m)	压电应变常数 g_h (10^{-12} C/N)	压电电压常数 d_h (10^{-3} Vm/N)	$d_h g_h$ (10^{-3} m ² /N ²)
	单相 PZT	7.6	1800	40	2.5	100
	PVDF 薄膜	1.8	13	11.5	108	1246
3-3	珊瑚型-PZT	3.3	50	140	36	5040
	PZT-SPURRS 环氧树脂	4.5	620	20	110	2200
	PZT-硅橡胶	4.0	450	45	180	8100
1-3	PZT 棒-SPURRS 环氧树脂	1.4	54	56	27	1536
	PZT-聚氨酯	1.4	40	56	20	1100
1-3-0	PZT-SPURRS 环氧树脂-玻璃球	1.3	78	60	41	2460
	PZT-泡沫聚氨酯	0.9	41	210	73	14600
0-3	PbTiO ₃ -氯丁 二烯橡胶	—	40	100	35	3500
	Bi ₂ O ₃ 改性 PbTiO ₃ -氯丁 二烯橡胶	—	40	28	10	280
3-1	打孔 3-1 型复合	2.6	650	30	170	5100
3-2	打孔 3-2 型复合	2.5	375	60	300	12000

压电复合材料具有高静水压灵敏度,在水声、超声、电声以及其他方面得到了广泛应用。用其制作的水声换能器不仅有高的静水压响应,而且耐冲击,不易受损且可用于不同深度。

用其研制的高频(3~10 MHz)超声换能器已在生物医学工程和超声诊断等方面得到应用,如用 1-3 连通型成功地制作出了 7.5 MHz 的医用超声探头。

由于压电复合材料密度可在较宽范围内改变,从而改善了换能器负载界面的声阻抗匹配,减少了反射损耗,而材料的低 QM 值,又可使换能器具有良好的宽带特性和脉冲响应。因此,压电复合材料已成为制作高频超声换能器的最佳材料之一。

用压电复合材料研制的中心频率为 4.5 MHz 的线阵换能器已用于物体的声成像。用 2-2 连通型材料制作的直线相控阵换能器显示了其明显的优点。1-3 连通的蜂房型压电复合材料可用作变形反射镜的弯曲背衬材料,在天文领域用的光学器件中得到应用。用复合压电材料制作的平面扬声器也有产品面市。

1.2.1.4 超导复合材料

高临界转化温度的氧化物超导体脆性大,虽有一定的抵抗压缩变形的能力,但其拉伸性能极差,成型性不好,使得超导体的实用化受到了限制。用碳纤维增强锡基复合材料通过扩散黏结法将 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 超导体包覆于其中,从而获得良好的力学性能、电性能和热性能的包覆材料。实验发现,随着碳纤维体积分量增加,碳纤维/锡-铋钡铜氧复合材料的拉伸强度不断提高。碳纤维基本上承担了全部的拉伸载荷,在断裂点之前碳纤维/锡材料包覆的超导体,一直都能保持超导特性。

1.2.2 光学功能复合材料

1.2.2.1 红外隐身复合材料

20 世纪 70 年代后期,光电技术发展迅速,许多新型探测器相继问世,如激光测距仪、激光跟踪仪、激光警告仪、热像仪等,使光电对抗也加入到了现代战争的行列。由于探测器种类增多,工作频率加宽,探测方式向空间立体化方向发展,对隐身技术宽带化和兼容性等方面提出了许多新要求。而雷达、激光与热像仪的探测原理不同,对材料参数的要求是相反的,这使得材料隐身的宽带化和兼容性成为难题。

红外隐身材料是针对热像仪而研制的隐身材料。Maclean 等人用反差比辐射率 C 的大小表示热像仪的可探测性, $C = E_O - E_B$, E_O 为目标比辐射率, E_B 为背景比辐射率。 C 越大,热像仪分辨率越高,可探测性越大。当 $C=0$ 时,处于隐身最佳状态。对抗热像仪探测器,需要控制材料的比辐射率。目标与背景的温

差越大,要求材料的比辐射率越低。由于比辐射率 E 与吸收系数 γ 成正比,因此 E 小则 γ 小,对主动隐身不利。抗热像仪探测的隐身技术又被称为“被动隐身”。可见主被动隐身技术对材料参数的要求是矛盾的。因此主被动隐身技术的兼容性就成为材料隐身的高难技术领域。材料的比辐射率主要取决于材质、温度及表面状态。

红外隐身材料主要制作成红外涂层材料,有两类涂料。一类涂料是通过材料本身或某些结构和工艺使吸收的能量在涂层内部不断消耗或转换而不引起明显的温升。另一类涂料是在吸收红外能量后,使吸收后释放出来的红外辐射向长波长转移,并处于探测系统的效应波段以外,达到隐身目的。涂料中的胶粘剂、填料、涂料的厚度与结构都直接影响红外隐身效果。

随着红外和光电探测及制导系统的迅速发展,在要求飞行器具有雷达波隐身的能力的同时,也要求飞行器必须具有红外隐身效果。研制红外、微波兼容的多功能隐身材料,必须从材料本体结构以及复合工艺等多方面予以综合考虑。许多半导体材料及导电材料都具有良好的微波吸收特性,若将这些材料与红外隐身涂料进行合理的复合,就能获得宽频兼容的雷达波、红外多功能隐身材料。英国 SCRDE 实验室已制备了一种新型的热屏蔽材料,它是一种复合结构的涂层,其红外辐射频率为 0.2 Hz,同时也具有良好的微波隐身效果。

1.2.2.2 导光和透光复合材料

减小反射的途径是增加吸收或增加透射。增加吸收不利于减小比辐射率,增加透射对反射、比辐射率均有益。在研究主被动兼容性隐身功能中,引进光的传输特性会收到事半功倍的效果。导光材料和透光材料就是在这种背景下而诞生的新材料。

纳米材料的光学性质与粗粉及块状材料差异极大。例如,当银的粒径为 50 nm 以下时则由银白色变为浅粉色,铁红、铁黄、铁黑等颜料当粒径为 150 nm 时是非常透明的。纳米材料特殊的光学性质还体现在对于光的吸收、辐射、反射、透射等方面。粒径为 10 nm 的四氧化三铁超微粒子的透射特性与粗粉不同,其传输特性已发生了很大的变化。将传输特性引入隐身材料设计已成为可能,纳米材料的透射特性异常,为导光材料和透光材料问世奠定了基础。

美国维斯特·考阿斯特公司最早成功地研制了无碱玻璃纤维增强不饱和聚酯型透光复合材料,根据建筑采光、化工防腐等各种应用需要而制成的透光复合材料有耐化学腐蚀的、自熄的、耐热的(120℃)、透红外光的、透紫外光的、透红橙光的以及特别耐老化的等种类。但总体说来,不饱和聚酯型透光复合材料透紫外光能力差、耐光老化性不好。为此,美国、日本等又先后开发研制出了碱玻璃纤维增强丙烯酸型透光复合材料,其光学特性、力学特性都比不饱和聚酯型透