

复合材料理化性能

曾竟成 罗青 唐羽章 编著

国防科技大学出版社

·长沙·

图书在版编目(CIP)数据

复合材料理化性能/曾竟成;罗青;唐羽章编著. —长沙:国防科技大学出版社,1998.9

ISBN 7-81024-492-2

I. 复合材料理化性能

II. 曾竟成 罗青 唐羽章

III. ①复合材料 ②理化性能 ③复合效应

IV. TB332

国防科技大学出版社出版发行

电话:(0731)4555681 邮政编码:410073

E-mail: gfkdcbs@public.cs.hn.cn

责任编辑:罗青 责任校对:张静

新华书店总店北京发行所经销

国防科技大学印刷厂印装

850×1168 1/32 印张:7.5 字数:188千

1998年9月第1版第1次印刷 印数:1—1500册

*

定价:10.00元

内 容 简 介

本书是国防科技大学组织编著的复合材料系列丛书之一,可供复合材料专业 40 学时教学使用。

全书介绍了复合材料性能的一般性复合规律(复合效应)和研究这些规律的手段。在复合材料的热性能、电磁性能、耐腐蚀性能和摩擦磨损性能等四章中,对复合材料的性能与组分材料性能之间的关系、复合材料性能的测试方法和影响因素作了介绍。另外还介绍了一些功能复合材料。

目 录

第一章 绪论

1.1 复合材料	(1)
1.2 复合材料的理化性能	(2)
1.3 结构复合材料 and 功能复合材料	(3)
1.4 复合材料性能的决定因素	(6)
1.5 复合材料性能的复合效应	(8)
1.6 复合材料理化性能的研究方法	(13)

第二章 复合材料的热性能

2.1 引言	(17)
2.2 复合材料的热传导	(19)
2.3 复合材料的比热	(37)
2.4 复合材料的热膨胀	(44)
2.5 复合材料的耐热性能	(62)
2.6 复合材料热性能的应用	(73)

第三章 复合材料的电磁性能

3.1 引言	(83)
3.2 复合材料的导电性能	(84)
3.3 复合材料的介电性能	(98)
3.4 复合材料的耐压性能	(111)
3.5 复合材料的导磁性能	(116)
3.6 复合材料的电磁性能应用	(123)

第四章 复合材料的耐腐蚀性能

4.1 引言	(149)
4.2 复合材料的耐水性	(150)
4.3 复合材料的耐候性	(159)

4.4 高聚物基复合材料的耐介质腐蚀性	(173)
4.5 金属基复合材料的耐腐蚀性	(199)

第五章 复合材料的摩擦学性能

5.1 引言	(205)
5.2 高聚物的摩擦磨损特性	(206)
5.3 复合摩擦材料摩擦磨损特性	(214)
5.4 摩擦学复合材料	(223)

第一章 绪论

1.1 复合材料

复合材料是材料的最新发展和重要分支。

材料是人类社会所能接受的、经济地制造有用器件的物质。

上述定义包含下列五个现代判据：

(1)“人类社会所能接受的”包含资源、能源和环境保护三个判据。

(2)“经济地”包含经济性判据，亦即生产和加工成器件的花费至少能为器件所带来的效益所补偿。

(3)“制造有用器件的”包含质量判据，它包括材料的工艺性能(“制造”)和使用性能(有用)。图1—1 中的结构要求及表面质量是为了保证性能的要求。

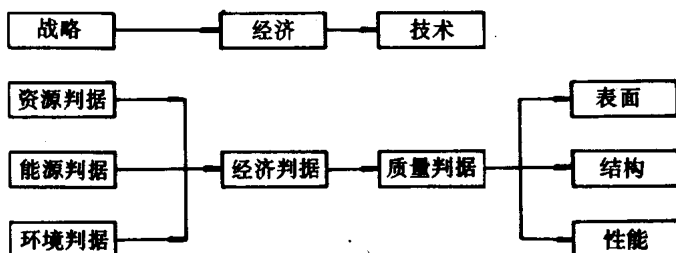


图 1—1 材料的现代判据

从战略角度考虑,各个国家都需要制定材料政策,对于资源、能耗、环境保护三个方面提出限制或要求。这是研究和发展材料特别是复合材料时必须充分重视的限制条件。

复合材料是由有机高分子、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,又可以通过材料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,这和一般将材料作简单混合使用是有本质区别的。

从显微结构看,复合材料是多相材料,其中的连续相称为基体或基体相,分散相称为增强体(增强相)或功能体(功能相、功能组元)。基体通过界面将分散相联接成为整体,同时它还通过参与、协同和加强作用,与分散相一道提供复合材料所需的性能。按照基体来命名复合材料,可分别称为高聚物(树脂)基复合材料、金属基复合材料和陶瓷基复合材料。后者还包括玻璃基、碳基和水泥基复合材料等。

复合材料是性能可设计的材料。它的可设计性体现为:选择组元材料、确定组元材料的比例及分布规律、通过选择复合工艺来确定各组元材料的相互位置(分散相的排布形式)和组元间的界面结构。通过这些手段的运用,来调节复合材料在各个方面的性能,使之尽可能符合对它的使用要求。

1.2 复合材料的理化性能

材料的性能是一种参量,用于表征材料在给定外界条件下的行为。

上述对材料性能的定义,包含了行为、外界条件和参量几个内容。

(1)行为——有多少行为,就对应地有多少性能。例如,用表征材料在外力作用下拉伸行为的载荷—位移曲线或应力—应变曲线,采用屈服、缩颈、断裂等行为判据,便分别有屈服强度、抗拉强度、断裂强度等力学性能。

(2)外界条件——在不同的外界条件下,同一种材料会有不同的性能。因此,当表征材料的某一性能时,必须同时指明所对应的外界条件。如未专门指明,则会认为它是处于地球表面(海平面高度)和标准气候下(空气温度 $(20\pm 2)^{\circ}\text{C}$,相对湿度 $(75\pm 2)\%$,大气压 $93\sim 106\text{kPa}$)。

(3)参量——性能是对材料行为的量化表示,它具有量纲和数值。通过量纲,可以理解某项性能的属性,通过性能的数值,可以有助于器件设计时的选材与用材,实现结构优化,也为材料的研究和评价提供了目标和标准。

在《材料大辞典》中,列入1.4节(材料的性能)的词目达224条,每条均基本上对应一种性能,其中绝大多数对复合材料也是适用的。如果考虑到外界条件的千变万化,则同一材料的性能也将有无穷多个。图1—2列出了材料性能的主要类别,从图中可以看出,性能涉及到各种物理、力学、化学、工艺及工程现象。力学本应是物理的一部分,此处将力学性能(即机械性能)与物理性能并列,是因为力学在物理中发展得最为成熟而可以成为独立的学科。因此,所谓的物理性能是指力学性能以外的其他物理性能,即热、电、磁、声、光及辐照等。

1.3 结构复合材料和功能复合材料

以力学性能为主要性能的复合材料称为结构复合材料,以力学性能以外的其他物理性能和化学性能为主要性能的复合材料称

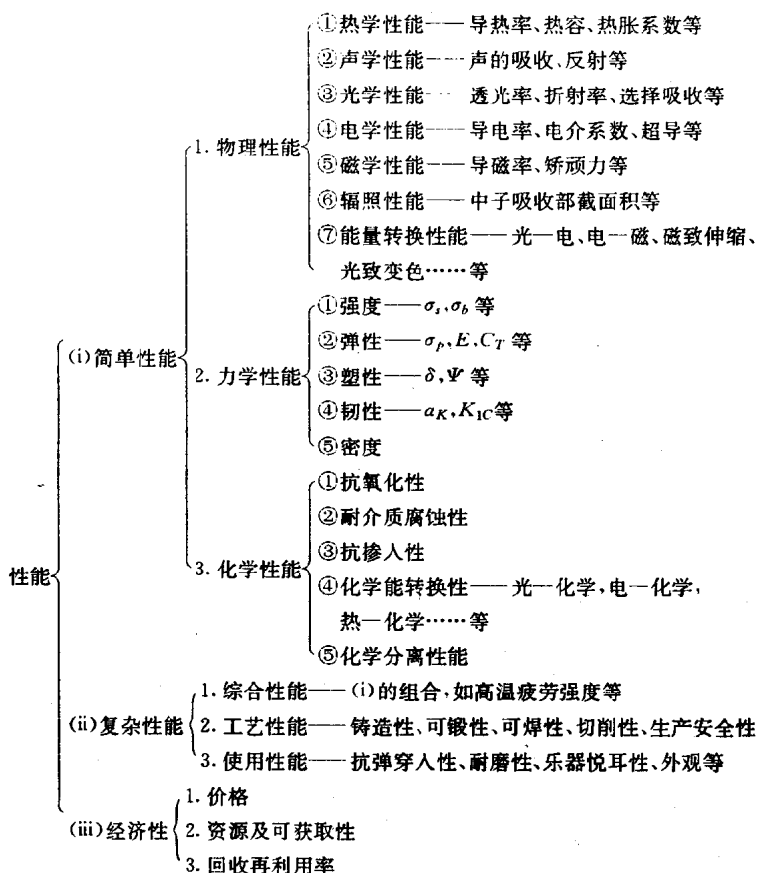


图 1—2 性能的划分

为功能复合材料。

结构复合材料是作为承力结构使用的材料,它基本上由能承受载荷的增强体组元与能联接增强体成为整体材料同时又起传递力作用的基体组元构成。功能复合材料则具有某种特殊的物理或化学特性,可根据其功能(如导电、磁性、阻尼、摩擦、换能……)分为若干类。功能复合材料一般由功能体组元和基体组元构成,基体

不仅起到构成整体的作用,而且能产生协同或加强功能的作用。严格说来,结构承力也是材料的一种功能,而且是最重要、最普遍应用的功能,即力学功能。由于结构承力用的复合材料开发最早,不仅较为成熟,而且在复合材料中所占比例最大、应用面最广泛,因此将这种以力学性能为主的复合材料专门归于一类,称为结构复合材料,而将提供力学功能以外的以其他功能为主的复合材料归于另一类,与结构复合材料并列,直接称为功能复合材料。

结构复合材料的主要性能为强度、弹性模量、硬度……,属于力学性能。这不等于是说它的物理性能与化学性能等是无关紧要的,因为任何结构均应处于某种环境中,必然要与环境介质相接触,必须经历环境的温度和湿度变化,因此,在结构设计中,材料的耐腐蚀性、耐湿性和耐水性,以及其他有关的理化性能也是重要的,有时甚至具有举足轻重的决定性意义。虽然功能复合材料以其功能相关的理化性能作为主要性能,但是构成任何器件的材料,必然要经受由本身质量引起的载荷和相邻部分传递的载荷,都应当能够保持自己的位置和形状,因此,对于功能复合材料,一定的力学性能也是最起码的要求。本书只介绍复合材料的主要几种物理性能和化学性能,这是因为按照专业教育计划的安排,有关复合材料的力学性能有专门的课程和教材论述。无论对于结构复合材料或功能复合材料,力学性能和理化性能都是必须重视的。结构复合材料和功能复合材料的划分并没有十分严格的标准。例如,玻璃钢(玻璃纤维增强树脂基复合材料),当用它制作飞机的蒙皮或高压气瓶时,它可以划归结构复合材料;当用它制作雷达天线整流罩时,它的雷达波透过率成为主要性能,此时它可以划归高频透波复合材料;而当用它制作酸性化学介质的储存容器时,它又可以划归耐腐蚀材料。但是,作为复合材料中的新兴分支,功能复合材料有着更广阔的用途和发展前景,在能源、计算机、通讯、电子、激光、空间、海洋和环境保护等现代高新技术领域都有关键性的作用,由于

这类材料性能的可设计性,将满足技术进步的日益苛刻的要求,提供各种新功能、强功能和多功能的新材料。

1.4 复合材料性能的决定因素

复合材料的物理化学性能,是表征复合材料在一定外界条件下的物理化学行为的参量。这里,可以应用辩证唯物主义的基本原理来进行分析:性能涉及各种物理、力学、化学、工艺及工程现象,决定这种或那种现象的根据(即事物的内因)是复合材料的本质,即复合材料各个组元的内部结构、材质以及组元之间的相互关系与相互影响;而发生某种现象的外因,就是复合材料所处的环境条件(温度、湿度、载荷、辐照、电场、磁场及与相邻部位的相互影响等)。在考察复合材料的理化性能时,应当牢记:内因是根据,外因是条件,外因通过内因起作用和本质决定现象的普遍规律。同一材料具有相同的内部结构,但在不同的外界条件下会有不同的行为(即不同的性能),这是说外界条件对性能的影响;而在相同条件下不同材料将表现不同的行为,这就涉及各种材料的特殊性,必须从它的各组元的化学组成、内部电子运动、晶体结构、表面层原子及组元间界面性质等进行探索,才能找到各种不同性能的机理,从而由本质解释复合材料的各种性能,并找到改善某项性能的途径。

复合材料的理化性能首先取决于构成复合材料的各组元的相应的理化性能。明显的例子是:

金属基复合材料的耐热性,取决于金属基体组元的耐热性;

陶瓷基复合材料的耐热性和高温抗氧化性,取决于陶瓷基体组元的耐热性和高温抗氧化性;

树脂基复合材料的耐腐蚀性,取决于树脂基体组元的耐腐蚀性;

陶瓷基复合材料的韧性和抗热震性,取决于增强体组元——纤维的韧性与强度等等。

复合材料的某些物理、化学性能,还取决于构成它的两种主要组元性能的相互匹配和相互补充。例如:

透明玻璃钢的透光率不仅取决于树脂基体和玻璃纤维的透光率,而且还取决于这两种组元折光率的一致性;

树脂基复合材料的耐水性,不仅取决于树脂基体和纤维的耐水性,还取决于它们之间的界面结合情况:只有良好的界面结合,才能保证复合材料具有良好的耐水性。

因为复合材料组元间的复合效应,还能够产生每种组元材料单独存在时都不具备的性能。下面用双金属片来简要说明这类复合效应。

如图 1—3 所示,一块铜片和一块铁片叠合在一起并牢固粘

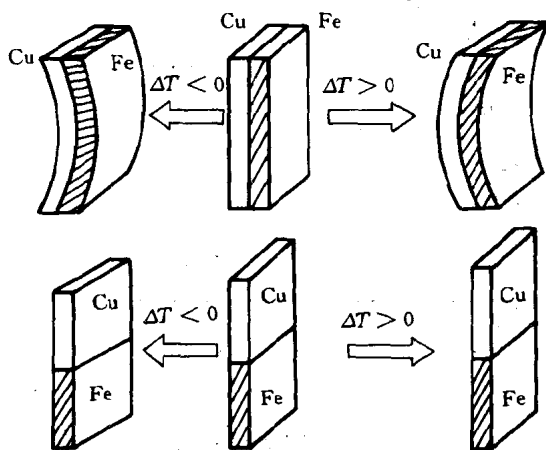


图 1—3 铜—铁片两种不同组合时的受热变形

合,由于铜与铁的热膨胀系数不同,当温度升高时,双金属片将向

热膨胀系数较小的组元一方弯曲,当温度降低时,向热膨胀系数较大的一方弯曲,也就是具有了“热致弯曲”的功能,这种功能常用于制作温控设备的敏感元件和电触点。显然,热致弯曲是两种组元材料所不具备的。但是如果两种材料的薄片不是叠合而是在端头对接(见图 1—3 下部分),则温度变化只能引起伸缩变形而不会引起弯曲。可见,复合状态对复合效应也有重要影响。

复合状态主要指复合材料各组元的形状、尺寸、分布(包括连续性、取向等)和界面状态。大致情况和举例见表 1—1。

表 1—1 复合状态分类及举例

类型	分散相排列或 组元组合状态	实例
微观复合	连续纤维单向排列 连续纤维平面多向排列 连续纤维多向编织 短纤维定向排列 短纤维随机排列 颗粒弥散 纤维或粉尘混杂	玻璃钢拉挤型材 层合板,压力容器 C/C 火箭喷管喉衬 挤出成型热塑性基复合材料 SMC, BMC 产品 Al_2O_3/Al , 填充塑料 C—SiC/SiC
宏观复合	包覆层+CM 多层叠合 管架网格/基体 骨架+蒙皮	包覆防氧化膜 C/C, 光缆 胶合板, ARAI.L. 钢筋混凝土 蜂窝夹芯板

1.5 复合材料性能的复合效应

复合效应是指复合材料的性能与构成复合材料的组元的性能的关系。

复合效应除取决于复合状态以外,还主要取决于复合材料各组元材料的性质。概括说来,复合效应应有三个特征:

(1)复合材料的性能,除了个别情况,往往不是组元性能的简单加和。

(2)同样的组元和相同的复合状态,对不同的性能往往具有不同的复合效应。

(3)同样的组元而复合状态不同时,对某一性能将具有不同的复合效应(即该性能不同)。

以上三个特征,决定了复合材料性能的多样性和灵活的可设计性。

组元材料性质及复合状态的综合影响,将产生表 1—2 所示的复合效应类型

表 1—2 复合效应的类型

线性效应	非线性效应
平行效应	乘积效应
平均效应	诱导效应
相补效应	共振效应
相抵效应	系统效应

平行效应是最简单的一种线性复合效应。它是指复合材料的某项性能与其组元之一的该项性能基本相等。例如,环氧玻璃钢的耐化学腐蚀性与其基体材料环氧树脂的耐化学腐蚀性相同,即玻璃纤维与环氧树脂复合,在耐化学腐蚀性能上具有平行复合效应。平行复合效应可以用公式描述:

$$A_c \cong A_i \quad (1.1)$$

式中, A_c 表示复合材料的某项性能; A_i 表示 i 组元对应的该项性能。

平均效应是最常见的一种复合效应,它满足熟知的混合定律 (role of mixture of composite), 即复合材料的某项性能随组元材料

的体积含量的变化呈线性改变。混合定律基于界面接合紧密完好的假定,经过实验系数修正用于估算复合材料若干力学性能的公式,在复合材料力学性能分析的微观力学部分中有详细的介绍。通过单层的力学性能计算不同铺层的层合板的力学性能则几乎占了复合材料力学分析的大部分内容。这种计算都是假定层合板各层间的复合具有平均效应。

常用的混合定律有两种形式,即

$$A_c = \sum A_i V_i \quad (1.2)$$

$$1/A_c = \sum V_i/A_i \quad (1.3)$$

式中, V_i 为复合材料中 i 组元的体积含量;加和范围包括组成复合材料的全部组元。式(1.2)称为并联型混合定律,适用于复合材料的密度、单向纤维复合材料沿纤维方向的杨氏模量(纵向杨氏模量)、纵向泊松比等;式(1.3)称为串联型混合定律,适用于单向纤维复合材料的横向杨氏模量,纵向剪切模量和横向泊松比等;对于任一复合状态的复合材料,式(1.2)给出某项性能的上限值,式(1.3)给出该项性能的下限值,即

$$A_{c(式1.3)} \leq A_c \leq A_{c(式1.2)} \quad (1.4)$$

式(1.2)和(1.3)也可以合并写成如下形式:

$$A_c^n = \sum A_i^n V_i \quad (1.5)$$

对于并联型混合定律, $n=1$; 对于串联型混合定律 $n=-1$ 。当 n 在 1 与 -1 之间取某一确定值时,可以用来描述复合材料的某种性能随组元体积含量的变化。例如,用于介电常数、热传导率等。

相补效应是指组元材料性能相互补充,从而使复合材料具有优异的性能。相补效应可以用下式描述:

$$A = B \times C \quad (1.6)$$

式中, A 是复合材料的某项性能,而复合材料的 A 性能取决于它的 B 性能和 C 性能;

$$\left. \begin{aligned} B &= \max(B_i) \\ C &= \max(C_i) \end{aligned} \right\} \quad (1.7)$$

例如复合材料含有 a, b 两种组元, a 组元的性能 B_a 优于 b 组元的性能 B_b , b 组元的性能 C_b 优于 a 组元的性能 C_a , 则由式(1.7)

$$B = B_a, C = C_b$$

因而

$$A = B_a \times C_b$$

必须说明, 式(1.6)是一个逻辑表达式, 它只用于定性地说明复合材料的相补效应。由上例可以说明, a 组元的 C_a 和 b 组元的 B_b 对复合材料均未产生影响, a, b 组元的优势在复合材料中获得了相互补充。用玻璃纤维增强聚四氟乙烯(PTFE), 其摩擦磨损性能就是相补复合效应的一个典型例子。

相抵效应是指组元材料相互制约, 使复合材料的某项性能低于按平均复合效应的估算值, 即

$$A < \sum A_i V_i \quad (1.8)$$

或者仍用式(1.6), 但式(1.7)变为

$$\left. \begin{aligned} B &= \min(B_i) \\ C &= \min(C_i) \end{aligned} \right\} \quad (1.9)$$

典型的实例是玻璃纤维—碳纤维混杂树脂基单向复合材料, 由于碳纤维的断裂延伸率小, 当沿复合材料的纤维方向受力时, 碳纤维在玻璃纤维尚未充分受力时即已断裂, 致使两种纤维分批逐次破坏, 造成复合材料的纵向拉伸强度低于按混合定律的估算值。

非线性复合效应包括乘积效应、诱导效应、共振效应和系统效应。非线性复合效应是指复合材料的性能不再与组元性能呈线性关系, 它被用于强化组元的某项性能, 从而使复合材料具有组元所不具备的新的功能, 或者仅是突出表现组元同时具备的性能中的某种性能。乘积效应已用于设计功能复合材料。所谓乘积效应是把两种具有能量(信息)转换功能的材料复合起来, 例如将具有压

力—磁性转换(X/Y)功能的材料与磁性—电阻转换(Y/Z)功能的材料相复合,即成为压力—电阻转换(X/Z)功能复合材料,其效果为

$$(X/Y) \cdot (Y/Z) = (X/Z) \quad (1.10)$$

相乘复合效应的例子见表1—3。

表 1—3 乘积复合效应

甲组元性能 (X/Y)	乙组元性能 (Y/Z)	甲乙复合材料性能 (X/Z)
压磁效应	磁阻效应	压阻效应
压磁效应	磁电效应	压电效应
压电效应	(电)场致发光效应	压力发光效应
磁致伸缩	压阻效应	磁阻效应
磁致伸缩	压电效应	磁电效应
光电效应	电致伸缩	光致伸缩
热电效应	(电)场致发光	红外转换可见光效应
热致变形	压敏电阻	热敏电阻
辐照—可见光效应	光—导电效应	辐照诱导导电
热致变形	压电效应	热电效应

石墨粉与塑料复合制成的温度自控塑料发热体,已用于石油化工管道的保温控制。控制原理是利用塑料的受热变形和石墨粉的接触电阻受变形而改变的相乘效应,对比式(1.10), X 是热, Y 是变形, Z 是接触电阻。将此种复合材料发热体与电源连通,因发热而使塑料膨胀,从而使石墨粉的接触电阻增大,造成通过的电流变小,使升温速率降低;当温度降低时,塑料收缩,使石墨粉的接触电阻减小,造成电流变大,又使升温速率增高。通过这种作用,达到自动控温的目的。当确定了合适的温度时,对发热体施加一定的恒定电压,则发热体将自动在所选定的温度附近作恒温调节,而不受