

先进复合材料技术 研究与发展

Research and Development
of Advanced Composites Technology

益小苏 主编



国防工业出版社
National Defense Industry Press

先进复合材料技术

研究与发展

益小苏 主编

国防工业出版社

·北京·

内 容 简 介

先进复合材料是支撑航空、航天和国防尖端技术领域的最重要的结构材料，并带动了当代材料科学和技术的进步。本书以先进复合材料国防科技重点实验室成立10周年以来的科研工作及其创新性成果为基础，重点介绍了热固性预浸料复合材料、热塑性复合材料、纺织复合材料及其树脂转移模塑和树脂膜渗透成型技术、电子束固化复合材料、纤维-金属层合板复合材料、抗坠毁吸能复合材料及其结构、低体积分数和高体积分数的颗粒增强铝基复合材料技术、SiC纤维增强钛基复合材料技术、陶瓷凝胶固相合成技术、水基料浆凝胶铸模技术、层状复合陶瓷基复合材料技术、以及自韧 Si_3N_4 陶瓷材料技术等，基本反映了国内外在这些方向的科研前沿、热点和技术发展水平。

本书内容新颖、技术讨论的深度和广度适中，适合于从事先进复合材料研究、开发、设计、应用的工程技术人员，以及大专院校的大学生、研究生和教师们阅读和参考。

图书在版编目(CIP)数据

先进复合材料技术研究与发展/益小苏主编. —北京：
国防工业出版社, 2006. 5

ISBN 7-118-04488-1

I. 先… II. 益… III. 航空材料：复合材料—研究 IV. V257

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 027534 号

※

国防工业出版社出版发行
(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100044)

天利华印刷装订有限公司印刷
新华书店经售

*

开本 710×960 1/16 印张 26 $\frac{1}{4}$ 字数 483 千字

2006 年 5 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—4000 册 定价 48.00 元

(本书如有印装错误, 我社负责调换)

国防书店:(010)68428422

发行邮购:(010)68414474

发行传真:(010)68411535

发行业务:(010)68472764

前　　言

复合材料(Composite)是指由两种或两种以上具有不同物理、化学性质的材料,以微观、介观或宏观等不同的结构尺度与层次,经过复杂的空间组合而形成的一个材料系统。先进复合材料(Advanced Composite)指的是在性能和功能上远远超出其单质组分性能与功能的一大类新材料,它们通常都是在不同尺度、不同层次上结构设计、优化的结果。

在发展历程上,先进复合材料发祥于 20 世纪五六十年代航空、航天和国防等尖端技术领域的需求,到今天为止,先进复合材料仍然对武器装备的现代化起着十分关键的支撑作用,举航空领域为例,目前,美国最先进的第四代战斗机上树脂基复合材料用量达 24%~36%、直升机达 46%,而欧洲战斗机的复合材料用量更高达 40%。在航空发动机结构材料方面,国外先进航空发动机已系统应用了 316℃ 树脂基复合材料,760℃ 钛基复合材料,1300℃ 以上的陶瓷基复合材料和 1600℃ 以上的抗氧化 C/C 复合材料等。今天,先进复合材料继续保持自己在这些战略领域最富研究潜力的结构材料的地位,并带动整个工业技术的进步。

近 10 年来,先进复合材料的“低成本技术”已经成为国际范围研究发展的重点。在树脂基复合材料航空应用方面,典型的低成本技术包括纺织复合材料及其预成型体技术以及液态成型技术(如树脂转移模塑 RTM 或树脂膜渗透成型 RFI 技术等),复合材料自动铺放成型技术,非热压罐固化成型技术等,发展的目标是制造少(或无)连接、大型、复杂、整体结构的复合材料制件,最终实现飞行器减重 30% 和降低成本 40% 的目标(欧洲空中客车公司)。在金属基复合材料应用方面,较典型的“低成本”技术主要是颗粒增强铝基复合材料的制备和应用,包括低体积分数(15%~20%)和高体积分数(>50%)两个类别,其制备技术大相径庭。在陶瓷及陶瓷基复合材料方面,凝胶固相合成技术和水基料浆凝胶铸模技术另辟新径,即体现了“低成本”,更突出了“环境友好”,是一个方兴未艾的发展方向。

先进复合材料领域的另一个重要发展方向是“结构/功能一体化”技术(Function-integrated Composites),包括结构隐身、结构透波、结构性抗坠毁吸能、防弹、以及金属基和陶瓷基的功能性复合材料等。这类复合材料技术在航空、航天、兵器、舰船等领域都有广泛应用。随着人们对复合材料科学和技术在认识和实践两

方面的深入，智能复合材料，纳米复合材料等一大批新材料、新技术正在蓬勃兴起。同时，先进复合材料技术也正在与现代计算技术、现代制造技术、表征测试技术和应用技术相结合，开创着 21 世纪先进复合材料的新纪元。

正是由于先进复合材料在国防工业和武器装备技术中的特殊的重要性，1996 年，当时的国防科学技术工业委员会审时度势，及时验收、批准建立了先进复合材料国防科技重点实验室（National Key Laboratory of Advanced Composites, LAC）。这是我国在先进复合材料领域的第一个国家级重点实验室，是我国国防领域的一个开放式、跨学科的复合材料研究发展中心，是国家科技创新体系的重要组成部分，是从事先进复合材料基础研究、应用基础研究、技术发展和人才教育的最重要的国家资源之一。重点实验室的定位是从以航空工业为主的国家重大武器装备研究任务和工程化应用研究过程中提炼基础性、关键性的复合材料研究课题，通过技术源头创新和系统集成创新，构筑先进复合材料的共性研究平台和应用技术平台，支撑国防任务关键技术的突破，带动先进复合材料的技术进步和国防科技工业的跨越式发展，同时，在国际复合材料的前沿进行创新性探索。

重点实验室的主要研究领域为：

- 先进的树脂基复合材料
- 先进的金属基和陶瓷基复合材料
- 结构复合材料的测试、表征与模拟

经过一期和二期的持续建设，重点实验室装备有：

- 纺织/液态成型复合材料技术系统
- 复合材料的测试、表征、模拟和工艺控制系统
- 非热压罐固化成型系统
- 树脂基复合材料先进成型与后加工系统
- 金属基和陶瓷基复合材料制备技术系统

等 5 大先进的系统研究平台，为开展高水平的研究提供了有利条件。重点实验室已通过 ISO9000:2000 等质量体系的认证。

10 年来，重点实验室在竞争的基础上分别得到了国家在军口和民口几乎所有大型科研计划的支持，包括国防 973 计划、国防 863 计划、国防预先研究计划、国防和航空基金，以及国家 973 计划、国家 863 计划、国家自然科学基金（重大、重点和面上项目等）、政府间国际合作计划、国家科技攻关计划等，已取得几十项国家和省部级的科研成果，申报和授权了近 50 项国际、国家或国防发明专利，发表了约 500 篇论文，并先后多次经过总装备部和国防科工委的阶段性评估，均被评为优秀重点实验室。

作为给先进复合材料国防科技重点实验室成立 10 周年的献礼，本书选择了具

有我们自主创新、或具有自己研究特色的部分研究成果，适当结合国际上最新的动态给予介绍。

在树脂基复合材料方面，益小苏和安学锋首先以航空工业中应用量最大、最重要的热固性树脂基复合材料为题（第一章），介绍了这类复合材料在提高韧性和损伤容限方面的进展和创新，先后参加这个研究工作的还有重点实验室的唐邦铭、张子龙、梁子青、李煥、张明等。在第二章里，益小苏、安学锋介绍和讨论了热塑性树脂基复合材料问题，包括材料、制备、制造、应用等。参与高性能热塑性复合材料的研究者先后还包括张凤翻、李元珍、娄葵阳、朱波、许忠斌、赵新英、王克俭、秦明等，以及我们与吉林大学吴忠文、张万金、陈春海课题组的合作。就热塑性树脂浸渍复合技术而言，益小苏在浙江大学期间的学生唐龙贵、邹湘萍、戚贵军等也参与了部分研究工作，在第三章里，益小苏、许亚洪和梁子青将 RTM 技术与编织复合材料技术相结合，着重介绍了重点实验室研发的 RTM 专用环氧树脂和双马来酰亚胺树脂，与复合材料整体制造相关联的定型材料与预定型技术，以及编织复合材料技术、液态成型的缺陷控制、RTM 过程的模拟技术和创新性的液态成型复合材料的增韧技术等。参加这个研究工作的还有李宏运、李小刚、邢军、乌云其其格、张子龙、彭勃和浙江大学的程群峰等。在第四章里，唐邦铭、益小苏侧重讨论了重点实验室在 RFI 液态成型方面的工作进展，包括材料、性能、工艺和演示验证等。张明和梁子青等参加了这个方向的研究工作。电子束固化复合材料技术是树脂基复合材料低成本技术的一个新方向，在第五章里，包建文介绍、讨论了电子束固化复合材料技术的原理及其在国内外的进展，重点介绍了重点实验室在这个方向的成果，展望了它的发展前景。本书第六章跨出材料和制备技术的命题，关注于先进复合材料的结构-功能一体化问题，益小苏、许亚洪和陈永刚在这一章里以抗坠毁吸能复合材料结构为内容，介绍了国内外在这个方向的研究现状，特别报告了重点实验室在材料、实验等方面的最新数据结果。参加这个研究工作的还有唐邦铭、廖建伟和程群峰等。在分类上，不完全属于树脂基、也不完全属于金属基复合材料的一个新品种是纤维-金属层合板（Fiber-Metal Lamintes）复合材料，它在今天的航空复合材料里具有重要的地位。李小刚、李宏运在第七章里着重介绍了重点实验室研发的芳纶纤维-铝合金层合板复合材料技术。曾经参与这个研究工作的还有郑瑞琪、胡宏军和郭亚军等。

金属基复合材料技术方面，崔岩和张祝伟在第八章里重点介绍了无压浸渗铝基复合材料技术的原理、方法和应用，特别是重点实验室在这个方向具有自己特色的研究进展和应用成果。在第九章里，张洪在王殿滨、桂满昌、吴洁君等的工作基础上，着重介绍了重点实验室在颗粒铝搅拌复合与精密铸造铝基复合材料技术方面的进展和成果。蔡彬在第十章里介绍了重点实验室的 SiC 纤维化学气相沉积

(Chemical Vapor Deposition, CVD)制备技术以及 SiC 纤维增强钛基复合材料技术等。

在陶瓷基复合材料技术方面,在第十一章里,仝建峰、李斌太、杜林虎和陈大明介绍了先进的功能复合陶瓷粉体的凝胶固相合成技术;在第十二章里、陈大明、仝建峰、刘晓光和李宝伟又介绍了陶瓷水基料浆注模凝胶技术的应用研究。在这两个方向上,重点实验室均在技术基础和应用技术上取得了颇具特色的进展,拥有自主知识产权。在第十三章里,周洋、袁广江和陈大明介绍了我们在层状陶瓷复合材料方面的技术研究工作,而在第十四章里,刘晓光、仝建峰、李宝伟和陈大明着重介绍了自韧氮化硅陶瓷的制备、微观组织及性能研究等。这两类复合材料目前仍处于探索阶段,可望有所突破,有所创新。

尽管复合材料根据其基体材料的属性分为树脂基、金属基和陶瓷基复合材料等三大类,但读者在阅读本书时,不难从中发现它们的共性,例如层状复合增韧问题,本书里涉及到树脂基复合材料层合板(第一章)、纤维-金属层合板(第七章)、以及层状复合的陶瓷基复合材料(第十三章)等;关于双连续结构设计与制备问题,本书列举了高于渗流阈值的多相高分子体系(第一章)和高陶瓷颗粒的金属基复合材料(第八章);而在液态成型技术方面,书中的典型例子有树脂基复合材料(第三章),也有陶瓷材料(第十二章)的等。其实,正是这些内在的共性联系使先进复合材料技术的研究与发展充满了创新的机遇和挑战,也充满了材料科学与技术的神秘和魅力!益小苏最后通阅了全书,并对部分章节进行了修改。

由于我们的研究火候不够又成书仓促,个中瑕疵在所难免;又由于本书的章节来自不同作者之手,因此写作风格和体例不尽相同;所有这些,诚挚地希望得到读者的批评和指正。最后,在成稿的 2006 年元月,恰逢新世纪的第一次全国科学技术大会庄重提出建设“创新型国家”的宏伟目标,本书创新弄潮、技海拾贝,希望它能够成为我国复合材料技术创新海潮里的几颗鲜艳的贝壳!

益小苏

2006 年 2 月 6 日于海淀环山村,大雪初霁

目 录

| | |
|---|----|
| 第一章 热固性树脂基复合材料层合板及其高韧性化技术 | 1 |
| 1.1 发展背景与问题的提出 | 1 |
| 1.2 复合材料的冲击分层损伤及冲击后剩余压缩强度 | 2 |
| 1.3 热固性树脂增韧技术的基本理论和发展现状 | 8 |
| 1.4 复合材料的“离位”复合思想与“离位”增韧技术 | 16 |
| 1.5 “离位”复合材料的基本力学性能 | 22 |
| 1.6 复合材料层板的损伤过程和损伤机理 | 26 |
| 1.7 “离位”复合材料的固体微结构 | 34 |
| 1.8 “离位”、“原位”与“Priform”技术 | 40 |
| 1.9 “离位”复合技术的工艺制备验证 | 42 |
| 1.10 结论与展望 | 44 |
| 参考文献 | 45 |
| 第二章 高性能热塑性树脂基复合材料技术的研究进展 | 48 |
| 2.1 技术发展背景及问题的提出 | 48 |
| 2.2 粉末预浸技术 | 51 |
| 2.2.1 静电粉末法预浸技术 | 52 |
| 2.2.2 淤浆粉末预浸技术 | 55 |
| 2.3 热熔预浸技术 | 58 |
| 2.3.1 纤维混编柔性预浸料技术 | 58 |
| 2.3.2 PEEK 纺丝技术研究 | 59 |
| 2.3.3 柔性混编预浸料及其成型技术 | 61 |
| 2.3.4 树脂挤出熔融预浸技术 | 63 |
| 2.4 混编柔性 PEEK 预浸料的二次成型、曲面成型及连接技术研究 | 66 |
| 2.4.1 预制件的二次成型加工及其与柔性预浸料的共固结技术 .. | 67 |
| 2.4.2 柔性预浸料直接曲面铺放与热压连接技术 | 70 |
| 2.5 热塑性复合材料的植入式电阻焊接技术 | 72 |
| 2.6 开环聚合与可控交联热塑性树脂及其复合材料技术探索 | 75 |

| | | |
|----------------------------------|---------------------------------|-----|
| 2.6.1 | 环状聚芳醚酮开环聚合制备的热塑性树脂基复合材料 | 75 |
| 2.6.2 | 可控交联型聚芳醚酮树脂基复合材料 | 78 |
| 参考文献 | | 82 |
| 第三章 树脂传递模塑复合材料与纺织复合材料技术 | | 84 |
| 3.1 | 发展背景与技术内涵 | 84 |
| 3.2 | RTM 专用树脂体系及其复合材料 | 88 |
| 3.2.1 | 环氧树脂体系及其复合材料 | 88 |
| 3.2.2 | 双马来酰亚胺树脂体系及其复合材料 | 95 |
| 3.3 | 液态成型技术的定型材料与定型技术 | 99 |
| 3.3.1 | 环氧树脂的预定型剂材料技术 | 99 |
| 3.3.2 | 预制体的定型技术与预制体的基本性质 | 104 |
| 3.3.3 | 织物与预定型织物的渗透率问题 | 108 |
| 3.3.4 | 关于预定型技术与定型剂的多功能化问题 | 113 |
| 3.4 | 编织复合材料技术 | 114 |
| 3.4.1 | 纺织复合材料技术与航空结构制造 | 114 |
| 3.4.2 | 编织复合材料的技术特征 | 115 |
| 3.4.3 | 双马来酰亚胺树脂基 2D 编织复合材料的典型性能 | 119 |
| 3.5 | 浸渗浸渍技术研究与 RTM 复合材料的微观缺陷 | 122 |
| 3.5.1 | 3266 树脂及其脱挥性质研究 | 122 |
| 3.5.2 | RTM 复合材料内的微观缺陷及其形成机制 | 124 |
| 3.6 | “离位”液态成型技术与液态成型工艺的“离位”增韧技术 | 129 |
| 3.6.1 | 双马来酰亚胺树脂基复合材料的“离位”RTM 技术研究 | 129 |
| 3.6.2 | 环氧树脂基复合材料 RTM 工艺的“离位”增韧 技术研究 | 133 |
| 3.7 | 液态成型技术的过程模拟与制造验证 | 137 |
| 参考文献 | | 144 |
| 第四章 树脂膜渗透成型专用环氧树脂及其复合材料技术 | | 146 |
| 4.1 | 研究背景与国内外技术发展现状 | 146 |
| 4.2 | 温度—时间转换关系与模型 RFI 环氧树脂的研究 | 149 |
| 4.2.1 | 模型 RFI 环氧树脂的凝胶性质 | 150 |
| 4.2.2 | 模型 RFI 树脂的固化动力学性质 | 152 |
| 4.2.3 | 模型 RFI 树脂固化度与玻璃化转变温度的关系 | 156 |
| 4.2.4 | 模型 RFI 环氧树脂的 TTT 图 | 157 |
| 4.2.5 | 非等温过程的固化度与时间的关系 | 158 |

| | |
|-------------------------------------|------------|
| 4.3 模型 RFI 环氧树脂的黏度和流变特性研究 | 161 |
| 4.3.1 模型 RFI 树脂的流动特性和黏度特性 | 161 |
| 4.3.2 模型 RFI 环氧树脂的黏度—温度—时间关系 | 161 |
| 4.4 RFI 专用环氧树脂体系及其复合材料技术研究 | 165 |
| 4.4.1 RFI 专用环氧树脂的基本性质 | 165 |
| 4.4.2 RFI 专用环氧树脂基复合材料 | 166 |
| 4.5 RFI 环氧树脂复合材料的“离位”增韧技术研究 | 168 |
| 4.5.1 RFI 复合材料的“离位”增韧探索 | 169 |
| 4.5.2 “离位”RFI 成型复合材料典型结构探索 | 171 |
| 参考文献..... | 173 |
| 第五章 电子束固化复合材料技术..... | 175 |
| 5.1 概述 | 175 |
| 5.1.1 电子束固化基本概念 | 175 |
| 5.1.2 电子束固化复合材料的特点 | 177 |
| 5.2 电子束固化复合材料树脂基体与增强材料 | 180 |
| 5.2.1 电子束固化复合材料树脂基体 | 180 |
| 5.2.2 电子束固化复合材料增强材料 | 201 |
| 5.3 电子束固化复合材料成型工艺 | 201 |
| 5.3.1 电子束固化与手工铺叠工艺结合 | 202 |
| 5.3.2 电子束固化与树脂传递模塑工艺结合 | 209 |
| 5.3.3 电子束固化与缠绕工艺结合 | 212 |
| 5.3.4 电子束固化与拉挤工艺结合 | 216 |
| 5.3.5 电子束固化与自动铺带技术结合 | 216 |
| 5.3.6 其他工艺 | 216 |
| 5.4 电子束固化复合材料界面 | 217 |
| 5.5 电子束固化胶接 | 221 |
| 5.6 电子束固化复合材料成型模具材料 | 223 |
| 5.7 电子束固化复合材料初步应用 | 224 |
| 参考文献..... | 226 |
| 第六章 复合材料吸能结构与结构—功能一体化问题..... | 228 |
| 6.1 研究背景与技术内涵 | 228 |
| 6.2 定位定向屈服失效的引发及其有限元模拟试验 | 232 |
| 6.3 不同复合材料准静态压缩条件下的屈服引发行为及其比较 | 237 |
| 6.4 准静态压缩屈服后稳态、渐进的损毁吸能过程 | 241 |

| | |
|--|------------|
| 6.5 动态冲击损毁吸能的过程特征 | 244 |
| 6.6 复合材料正弦波梁模拟结构的吸能特性 | 247 |
| 参考文献..... | 251 |
| 第七章 纤维—铝合金层板复合材料技术..... | 253 |
| 7.1 纤维—铝合金层板发展概况 | 253 |
| 7.2 纤维—铝合金层板结构特点 | 253 |
| 7.3 纤维—铝合金层板性能 | 255 |
| 7.3.1 纤维—铝合金层板的基本力学性能 | 255 |
| 7.3.2 纤维—铝合金层板力学性能影响因素 | 256 |
| 7.3.3 纤维—铝合金层板性能理论模型与预测 | 261 |
| 7.4 展望 | 273 |
| 参考文献..... | 273 |
| 第八章 无压浸渗金属基复合材料技术..... | 275 |
| 8.1 概述 | 275 |
| 8.2 无压浸渗制备工艺研究 | 277 |
| 8.2.1 热力学条件 | 277 |
| 8.2.2 浸渗过程及其动力学 | 279 |
| 8.3 无压浸渗制备的高体积分数 SiC _p /Al 复合材料的细微观组织 | 282 |
| 8.4 无压浸渗制备的高体积分数 SiC _p /Al 复合材料的性能 | 287 |
| 8.5 无压浸渗制备的高体积分数 SiC _p /Al 复合材料的应用研究 | 289 |
| 8.6 结语 | 290 |
| 参考文献..... | 291 |
| 第九章 颗粒增强铝基复合材料技术及其应用..... | 292 |
| 9.1 国内外技术的发展概述 | 292 |
| 9.2 颗粒增强铸造铝基复合材料的制备 | 293 |
| 9.2.1 主要制备技术 | 293 |
| 9.2.2 颗粒增强铸造铝的真空搅拌复合技术 | 295 |
| 9.2.3 复合材料微观组织分析 | 296 |
| 9.2.4 复合材料的变质和细化 | 298 |
| 9.2.5 Al/SiC _p 复合材料的界面分析 | 300 |
| 9.2.6 复合材料的热处理 | 303 |
| 9.2.7 颗粒铝铸造复合材料的力学性能和其他物性 | 304 |
| 9.2.8 小结 | 309 |
| 9.3 颗粒增强铸造铝基复合材料的制备工艺设备 | 310 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 9.3.1 | 搅拌复合 | 310 |
| 9.3.2 | 熔化铸造 | 311 |
| 9.3.3 | 铸造工艺原理 | 311 |
| 9.3.4 | 小结 | 312 |
| 9.4 | 颗粒增强铝基复合材料制件的精密铸造技术 | 313 |
| 9.4.1 | 熔模精密真空铸造工艺 | 314 |
| 9.4.2 | 遥感器镜身、镜盒的精密铸造技术 | 315 |
| 9.4.3 | 铸造组织缺陷及防止措施 | 317 |
| 9.4.4 | 小结 | 320 |
| 9.5 | 颗粒增强铝基复合材料铸造制件的加工应用技术 | 320 |
| 9.5.1 | 复合材料铸件的机械加工 | 320 |
| 9.5.2 | 复合材料零件表面发黑处理 | 322 |
| 9.5.3 | 小结 | 324 |
| 9.6 | 结论 | 324 |
| | 参考文献..... | 325 |
| 第十章 | 碳化硅纤维与碳化硅纤维增强钛基复合材料技术..... | 326 |
| 10.1 | 概述 | 326 |
| 10.2 | SiC纤维的气相法 CVD 制备技术 | 327 |
| 10.2.1 | SiC 纤维的 CVD 制备工艺 | 327 |
| 10.2.2 | SiC 纤维的形态结构的研究 | 333 |
| 10.3 | SiC 纤维的 CVD 涂层技术 | 334 |
| 10.3.1 | SiC 纤维的 B_4C 涂层工艺 | 335 |
| 10.3.2 | SiC 纤维的富碳 B_4C 涂层工艺 | 336 |
| 10.3.3 | 涂层的反应机理 | 339 |
| 10.4 | SiC_f/Ti 基复合材料的制备 | 340 |
| 10.4.1 | Ti 基合金体系及 SiC_f/Ti 基复合材料的制备工艺 | 340 |
| 10.4.2 | SiC_f/Ti 基复合材料的 FFF 箔压法工艺 | 341 |
| 10.4.3 | SiC_f/Ti 基复合材料的 PVD 制备工艺 | 343 |
| 10.5 | 复合材料的界面和性能研究 | 344 |
| 10.5.1 | 复合材料界面反应的热力学研究 | 344 |
| 10.5.2 | 涂层对复合材料性能的影响 | 346 |
| 10.5.3 | 复合材料界面状态与拉伸强度的关系 | 347 |
| 10.6 | SiC_f/Ti 复合材料的性能 | 349 |
| | 参考文献..... | 350 |

| | |
|-------------------------------|-----|
| 第十一章 功能复合陶瓷粉体的凝胶固相合成技术 | 352 |
| 11.1 粉体合成技术简介 | 352 |
| 11.1.1 固相反应法 | 352 |
| 11.1.2 湿化学法 | 353 |
| 11.1.3 凝胶固相反应法 | 355 |
| 11.2 凝胶固相粉体合成技术 | 356 |
| 11.2.1 凝胶固相反应法的基本原理 | 356 |
| 11.2.2 凝胶固相反应法工艺流程 | 357 |
| 11.2.3 凝胶化工艺过程 | 357 |
| 11.3 凝胶固相反应法的应用 | 361 |
| 11.3.1 碳酸镁粉体的合成 | 361 |
| 11.3.2 铁氧体吸波粉体的合成 | 364 |
| 11.3.3 钇铝石榴石粉体的合成 | 367 |
| 11.3.4 镁铝尖晶石粉体的合成 | 369 |
| 参考文献 | 369 |
| 第十二章 陶瓷水基料浆注模凝胶技术的应用研究 | 372 |
| 12.1 概述 | 372 |
| 12.2 陶瓷粉体合成方面的应用研究 | 373 |
| 12.2.1 现有技术情况 | 373 |
| 12.2.2 水基料浆凝胶法合成陶瓷粉体技术 | 374 |
| 12.3 陶瓷基片生产的应用研究 | 377 |
| 12.3.1 现有技术情况 | 377 |
| 12.3.2 水基料浆注模凝胶法生产陶瓷基片技术 | 377 |
| 12.4 氧化铝陶瓷高压真空开关管壳生产应用研究 | 380 |
| 12.4.1 现有技术情况 | 380 |
| 12.4.2 水基料浆注模凝胶法生产陶瓷管壳技术 | 380 |
| 12.5 陶瓷坩埚生产应用研究 | 382 |
| 12.5.1 现有技术情况 | 382 |
| 12.5.2 水基料浆注模凝胶法生产陶瓷坩埚技术 | 382 |
| 12.6 结论 | 383 |
| 参考文献 | 384 |
| 第十三章 层状陶瓷复合材料技术研究 | 385 |
| 13.1 概述 | 385 |
| 13.2 层状陶瓷复合材料的制备工艺 | 386 |

| | |
|--|------------|
| 13.3 层状陶瓷复合材料力学性能的影响因素 | 388 |
| 13.3.1 界面材料强度对层状陶瓷复合材料力学性能及 断裂方式的影响 | 388 |
| 13.3.2 结构参数对层状陶瓷复合材料力学性能的影响 | 391 |
| 13.4 层状陶瓷复合材料的断裂机理 | 391 |
| 13.5 层状陶瓷复合材料的发展趋势 | 393 |
| 参考文献 | 394 |
| 第十四章 自韧氮化硅陶瓷的制备、微观组织及性能研究 | 395 |
| 14.1 研究背景和研究目标 | 395 |
| 14.2 氮化硅陶瓷的预处理及其料浆的流变性质 | 398 |
| 14.3 原料对材料性能的影响 | 398 |
| 14.4 各工艺参数对显微组织及性能的影响 | 399 |
| 14.5 氮化硅陶瓷的抗氧化性 | 402 |
| 14.6 氮化硅陶瓷的抗热震性能 | 404 |
| 14.7 典型件制备 | 405 |
| 14.8 结论 | 405 |
| 参考文献 | 406 |

第一章 热固性树脂基复合材料 层合板及其高韧性化技术

1.1 发展背景与问题的提出

航空工业中最重要、用量最大的复合材料品种当数热固性树脂基复合材料。飞机机身结构复合材料里最主要的结构形式是树脂基复合材料层合板^①。迄今为止直至今后一个相当长的时间里，热固性树脂基复合材料层合板都将是飞机机身复合材料的主体，因此，热固性树脂基复合材料层合板的研究、开发和应用具有非常重要的现实意义和长远的历史意义。

早在 1996 年末，美国“先进民用飞机新材料专业委员会”，“国家材料咨询局”，“航空航天工程局”，“工程和技术系统专业委员会”和“国家研究委员会”等五大单位就在一份名为《用于下一代民用运输机的新材料》^[1]的联合研究报告中指出：“目前影响民航业、制造商和材料工业的动荡不定的经济气候，已经使先进材料的应用准则发生了重大的变化，从而使材料性能不再是选材的首要标准。飞机制造商对民航业降低总成本（包括采购和维修成本）的要求也正在做出反应，要求材料的变化方式是逐步改善，即渐进演化式的，而不是革命性的”。根据这个报告，影响新的高性能材料商业化的主要障碍包括：

- (1) 与基于“老”材料的“老”设计相比，新材料过高的成本效益比，包括采购、制造、取证和全寿命等。
 - (2) 对先进的高性能复合材料及其结构而言，至今仍对其基本的失效机理及其相互间的作用缺乏本质的认识。
 - (3) 出于技术和安全风险的考虑，工业界缺乏了解先进材料的热情，也没有使用先进材料的经验，更没有等待先进材料发展成熟的耐心。
 - (4) 世界范围内的激烈竞争，使材料主管部门很难为中长期的发展计划做出长期的财务承诺。目前，又很难建立起一个精干的专业性的材料研究、发展和供应的基地。
- 由于这些障碍，20 世纪 90 年代航空先进复合材料的实际使用量已大幅度偏

^① 在复合材料结构分类里，层合板复合材料属于 2-2 结构的类别。

离人们在 80 年代末的乐观的预测。为打破这一僵局,美国制定了一系列针对航空先进材料的研究目标,如减轻飞机重量 50%以上,减少制造零件的数量 80%以上,在批量生产中降低成本 25%以上,减少机身的紧固件数量 80%以上等,并因此启动了 DMLCC、AFS、LCCP、ACT、ATCAS 等一系列大型研究计划。功夫不负有心人,进入 21 世纪,以空中客车(Airbus)A 380 和波音(Boeing)B 787 等新一代飞机为代表的航空复合材料的应用急剧升温,目前,欧洲已经首飞的 A 380 采用了 22% 的碳纤维树脂基复合材料,还采用了 3% 的纤维—金属层板复合材料 GLARE,复合材料单机用量达到 29937kg,研制中的波音 B 787 飞机的复合材料用量更将达到 50%,创大型民机复合材料用量的新记录。

尽管空客、波音两家公司均将复合材料作为竞争未来民机市场的重要筹码,但是《用于下一代民用运输机的新材料》报告里述及的那几个基本障碍依然存在,例如,空客公司就认为,虽然复合材料在机翼结构上的应用已经成熟,但碳纤维复合材料就已知性能来说仍嫌不足,它的抗冲击性不好,缺乏塑性,受高冲击部位(如舱门周围及前缘)难于修理等,而且,由于这种材料的扭转、弯曲强度及应力状态尚不十分清楚,所以它并不特别适于制造机身结构。A 380 机身之所以选用 GLARE,就是因为 GLARE 的性能比碳纤维复合材料稳定,对它的性能变化也了解得更多。波音公司的观点则有所不同,波音认为,经过 40 年来的研究,复合材料技术已经成熟,性能变化也很清楚。尽管与铝相比全复合材料机身易在地面被冲击损伤,但临时修理半小时内即可完成。至于复合材料机身的扭转或弯曲,可通过铺层方式以及使用偏转装置来控制。因此波音公司认为限制碳纤维复合材料大面积应用的主导因素不是技术性的,而主要是制造成本。由于受到波音公司在 B 787 飞机上复合材料高用量的威胁,空客公司在 2004 年宣布将在新一代的 A 350 飞机上将复合材料用量增加到 31%,使新机的质量较 A 330 减轻 8t。国外市场 2005 年的调查表明,尽管复合材料在应用中尚存在问题,但航空航天工业的复合材料用量仍以平均每年约 9%的速度增长,航空航天工业在复合材料市场中将保持最高的市场增长率。

面对这样的发展形势,作为后发达国家,我们的发展机遇在哪儿呢?在国家重大基础研究计划(国家 973 计划)和国家高技术研究发展计划(国家 863 计划)等的支持下^[2],在热固性树脂基复合材料层合板方面,我们特别关注并发展了低成本、高损伤容限、通用性的 2-2 结构复合材料的微结构优化设计、制备与应用技术。本章综述了我们在这个方向上的研究进展。

1.2 复合材料的冲击分层损伤及冲击后剩余压缩强度

碳纤维复合材料层板作为飞机机身材料,它由树脂特性所决定的性能包括冲

击损伤阻抗(或容限)和玻璃化转变温度(T_g 或湿热使用温度)。冲击载荷(主要是低速冲击)往往造成复合材料层板最敏感的分层损伤问题,而抗冲击损伤能力将直接影响到材料的冲击后压缩强度(Compression After Impact, CAI)和许用设计应变,因此,它一直是设计和应用复合材料的最重要的前提。在航空工业上,抗冲击损伤能力一般表达为低速冲击后的压缩强度(CAI),它已被广泛用于树脂基复合材料韧性的评定,并习惯上以此对复合材料的韧性进行分级(图 1-1)。

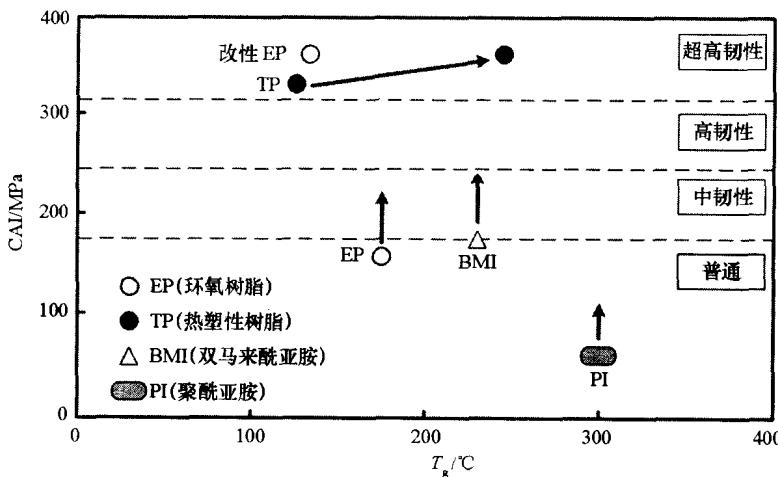


图 1-1 航空复合材料的冲击后压缩强度(CAI)与玻璃化转变温度(T_g)的示意关系
(箭头标明改性发展的方向)

更具体地^[3],第一代环氧树脂基复合材料的 CAI 大约在 100MPa~190MPa 的范围,也称作标准韧性的环氧树脂复合材料;第二代(中等韧性环氧)复合材料的 CAI 大约在 170MPa~250MPa 的范围;第三代(高韧性环氧)复合材料的 CAI 大约在 245MPa~315MPa 的范围,而超高韧性环氧树脂基复合材料的 CAI 应该在 315MPa 以上。这个大致的分级也被用来评价非环氧类的碳纤维增强复合材料。NASA 建议的民用航空飞行器的损伤容限就是超高韧性树脂基复合材料的范围。

一个完整的 CAI 试验分为低速冲击试验和压缩试验两部分^[4],其装置示意图见图 1-2。在复合材料层板遭受低速冲击之后,一般采用 C 扫描、热揭层等方法探测材料内的分层损伤,其中 C 扫描方法最常用。C 扫描的结果是各损伤的平面投影,因而测量损伤投影面积或者等效的损伤特征宽度是一种常用的方便的表征冲击损伤尺度的方法。图 1-3 是一个 C 扫描系列试验的结果。这个试验选用的材料是碳纤维增强的改性环氧复合材料体系 T300/5228^①,纤维体积分数约为 60%,

① 先进复合材料国防科技重点实验室的材料产品,增韧的环氧树脂基体复合材料。